



**SKRIPSI**

# **SINTESIS HEMITERPENA TURUNAN 3-METIL-2-BUTEN-1-OL**

**UTAMI KHASANAH**  
NRP. 1411 100 027

Dosen Pembimbing  
Prof. Mardi Santoso, Ph.D.

**JURUSAN KIMIA**  
Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya  
2015



SCRIPT

## SYNTHESIS OF 3-METHYL-2-BUTEN-1-OL DERIVATIVES

UTAMI KHASANAH  
NRP. 1411 100 027

Supervisor  
Prof. Mardi Santoso, Ph.D.

CHEMISTRY DEPARTMENT  
Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Sepuluh Nopember Institute of Technology  
Surabaya  
2015

**LEMBAR PENGESAHAN**  
**SINTESIS HEMITERPENA TURUNAN**  
**3-METIL-2-BUTEN-1-OL**

**SKRIPSI**

Oleh :

**Utami Khasanah**  
**NRP. 1411 100 027**

Surabaya, 22 Januari 2015

Menyetujui,  
Dosen Pembimbing

  
**Prof. Mardi Santoso, Ph.D**  
**NIP. 19650131 198910 1 001**

Mengetahui,  
Ketua Jurusan Kimia

  
**Hamzah Fansuri, Msi, Ph.D**  
**NIP. 19691017 199412 1 001**

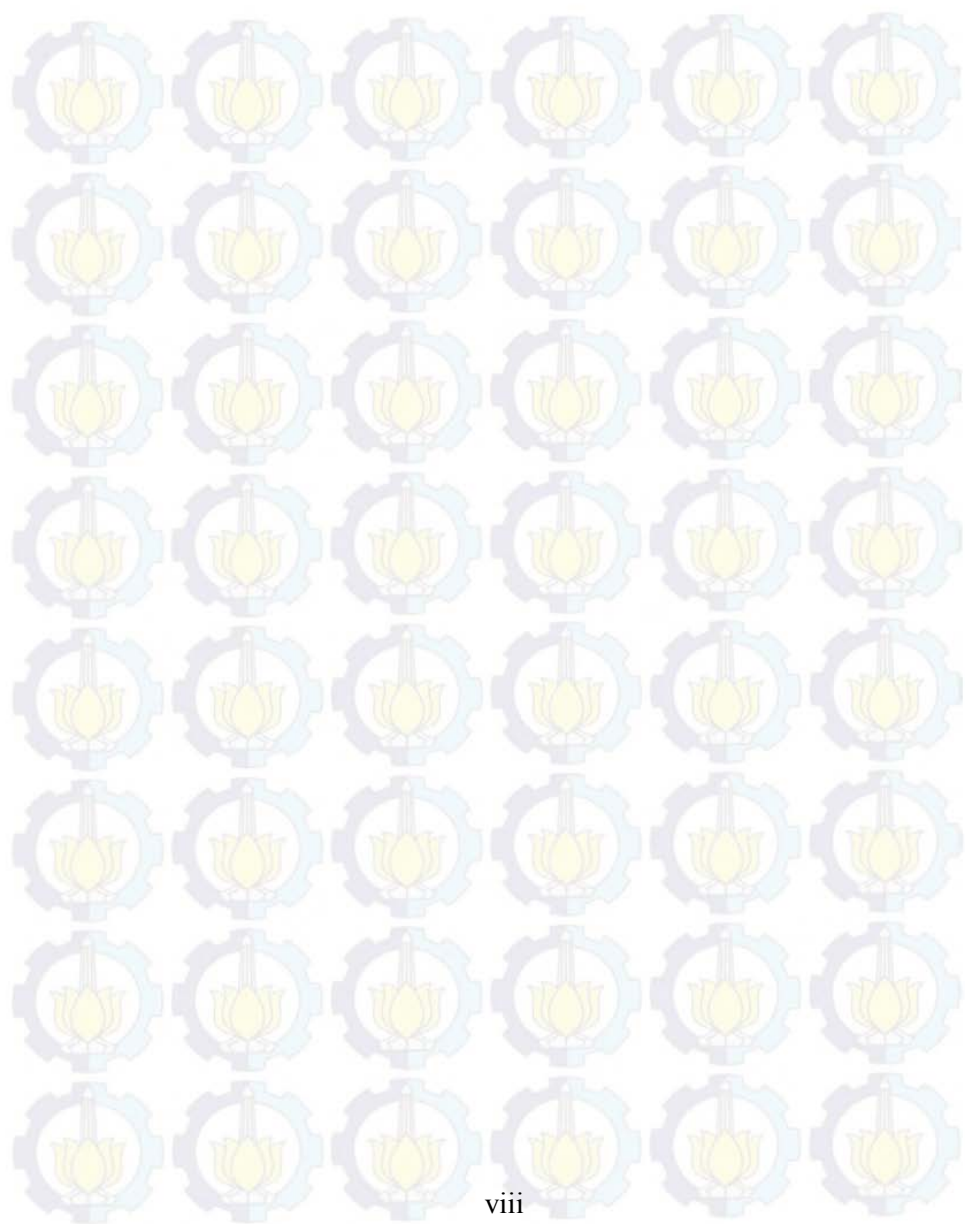
## SINTESIS HEMITERPENA TURUNAN 3-METIL-2-BUTEN-1-OL

Nama : Utami Khasanah  
NRP : 1411100027  
Pembimbing : Prof. Mardi Santoso, Ph.D.

### Abstrak

Monoterpena dan seskuiterpena teroksigenasi merupakan kelompok senyawa kimia yang memegang peranan penting sebagai pewangi dalam industri parfum. Hemiterpena merupakan kelompok terpena terkecil yang berpotensi besar sebagai senyawa pewangi, tetapi jarang dijumpai di alam. 3-metil-2-buten-1-il asetat merupakan hemiterpena dengan aroma *fresh, green, strong fruity* yang telah diproduksi sejak tahun 1960, dan banyak dimanfaatkan dalam produk-produk pewangi. Metode sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat telah dikembangkan, tetapi masih terdapat kekurangan. Penelitian yang dilaksanakan mengkaji sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat pada suhu kamar dari reaksi 3-metil-2-buten-1-ol dengan asetil klorida dengan kondisi tanpa basa (metode A), dengan basa trietilamina (metode B), dan dengan basa piridina (metode C). Sintesis dengan metode A berlangsung dalam waktu 50 menit, tetapi dihasilkan campuran senyawa yang diantaranya adalah 3-metil-2-buten-1-il asetat. 3-metil-2-buten-1-il asetat berhasil disintesis dengan metode B, yang membutuhkan waktu 40 menit dengan rendemen 92%. Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat dengan metode C berlangsung dalam waktu 30 menit dengan rendemen 95%. Sintesis hemiterpena 3-metil-2-buten-1-il heksanoat dan 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat selanjutnya dilakukan dengan mengadaptasi metode C, dan diperoleh rendemen masing-masing 95% dan 94% dalam waktu tidak lebih dari 30 menit.

**Kata Kunci:** *hemiterpena, sintesis, senyawa pewangi*



## SYNTHESIS OF 3-METHYL-2-BUTEN-1-OL DERIVATIVES

Nama : Utami Khasanah  
NRP : 1411100027  
Pembimbing : Prof. Mardi Santoso, Ph.D.

### Abstract

Oxygenated monoterpene and sesquiterpene are the most important chemistry compound as fragrance. Hemiterpene is a terpene group with the smallest abundance and has great potential as a fragrance compound, but very rarely. 3-methyl-2-buten-1-yl acetate is a hemiterpene with fresh, green, strong fruity aroma that widely used as a fragrance and has been produced since 1960. Method of synthesis of 3-methyl-2-buten-1-yl acetate had been developed, but still deficiency. Research had been do to examined the synthesis of 3-methyl-2-buten-1-yl acetate at room temperature from the reaction of 3-methyl-2-buten-1-ol and acetyl chloride with the absence of base (method A), the presence of triethylamine (method B), and the presence of pyridine (method C). Synthesis with method A needed 50 minutes time of reaction, but produced mixture compounds and either is 3-methyl-2-buten-1-yl acetate. 3-methyl-2-buten-1-yl acetate had been synthesized with method B for 40 minutes with 92% of yield. Synthesis of 3-methyl-2-buten-1-yl acetate with method C had been do for 30 minutes with 95% of yield. Synthesis of 3-methyl-2-buten-1-yl hexanoate and 3-methyl-2-buten-1-yl-3,3-dimethyl butanoate had been do with adapted method C, and it produced 95% and 94% of yield in the time less than 30 minutes.

**Keyword:** *hemiterpene, shynthesis, fragrance compound*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur atas ke hadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmat serta hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan naskah Tugas Akhir yang berjudul **"SINTESIS HEMITERPENA TURUNAN 3-METIL-2-BUTEN-1-OL"**. Naskah ini disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan mata kuliah Tugas Akhir pada program pendidikan S-1 Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Penulis dengan segala kerendahan hati mengucapkan banyak terima kasih atas semua bantuan dan dukungan yang telah diberikan, kepada :

1. Bapak Prof. Mardi Santoso, Ph.D selaku dosen pembimbing atas bimbingan, arahan dan ilmu yang sangat bermanfaat dalam penyusunan naskah Tugas Akhir ini.
2. Bapak Prof. Dr. Taslim Ersam, M.S, selaku kepala Laboratorium Kimia Bahan Alam dan Sintesis yang telah memberi izin untuk melaksanakan kegiatan penelitian Tugas Akhir.
3. Ibu Dra. Harmami, M.Si selaku dosen wali yang selalu memberi nasihat dan motivasi.
4. Bapak Hamzah Fansuri, MSi. Ph.D selaku Ketua Jurusan sehingga naskah Tugas Akhir ini dapat disahkan.
5. Dikti, atas dana penelitian yang telah diberikan.
6. Ibu Chrisista dari PT. Gelora Djaja atas bantuan analisis hasil penelitian dengan GC-MS.
7. Bapak Tegar dari Universitas Airlangga dan Ibu Elvira dari Institut Teknologi Bandung atas bantuan analisis hasil penelitian dengan spektrometer NMR.
8. Ayah (alm.), ibu, dan adik-adik tercinta, atas doa, dukungan dan semangat yang selalu diberikan kepada penulis dalam penyusunan naskah Tugas Akhir ini.
9. Devi Anggraini yang telah membantu dan memberi motivasi dalam penyusunan naskah Tugas Akhir.

10. Mery, Uchik, Elsa, Intan serta teman-teman CHEM11TS yang telah memberi dukungan dalam penyusunan naskah Tugas Akhir.
11. Pihak-pihak yang telah membantu dan mendukung penulis dalam penyusunan naskah Tugas Akhir.

Penulis menyadari bahwa naskah Tugas Akhir ini masih terdapat kekurangan, oleh sebab itu penulis mengharapkan saran yang membangun untuk penyempurnaan naskah Tugas Akhir ini. Semoga naskah Tugas Akhir ini dapat memberikan manfaat bagi pembaca.

Surabaya, 22 Januari 2015

Penulis



## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b>	i
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b>	iv
<b>ABSTRAK</b>	vii
<b>ABSTRACT</b>	viii
<b>KATA PENGANTAR</b>	ix
<b>DAFTAR ISI</b>	xi
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b>	xiii
<b>DAFTAR GAMBAR</b>	xiv
<b>DAFTAR TABEL</b>	xvii
 <b>BAB I. PENDAHULUAN</b>	 1
1.1 Latar belakang	1
1.2 Perumusan masalah	4
1.3 Tujuan penelitian	5
 <b>BAB II. TINJAUAN PUSTAKA</b>	 7
2.1 Terpena	7
2.2 Asetil klorida	9
2.3 Heksanoil klorida	9
2.4 3,3-Dimetilbutiril klorida	9
2.5 Piridina	10
2.6 Trietilamina	10
2.7 Kromatografi lapis tipis (KLT)	10
2.8 Identifikasi hasil sintesis	11
2.8.2 Kromatografi gas - spektrometer massa	11
2.8.2 Spektroskopi resonansi magnetik inti	12

<b>BAB III. METODOLOGI</b>	15
3.1 Alat dan bahan	15
3.1.1 Alat	15
3.1.2 Bahan	15
3.2 Prosedur penelitian	15
3.2.1 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (6)	13
Metode A	15
Metode B	16
Metode C	16
3.2.2 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (7)	17
3.2.3 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (8)	17
 <b>BAB IV. PEMBAHASAN</b>	 19
4.1 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (6)	19
Metode A	19
Metode B	21
Metode C	26
4.2 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (7)	30
4.3 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (8)	38
 <b>BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN</b>	 49
5.1 Kesimpulan	49
5.2 Saran	49
 <b>DAFTAR PUSTAKA</b>	 51
<b>LAMPIRAN</b>	55
<b>BIODATA PENULIS</b>	65

## DAFTAR LAMPIRAN

A. Skema kerja	55
1. Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (6)	55
Metode A	55
Metode B	56
Metode C	57
2. Sintesis 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (7)	58
3. Sintesis 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (8)	59
B. Perhitungan	60
1. Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (6)	60
Metode A	60
Metode B	61
Metode C	62
2. Sintesis 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (7)	63
3. Sintesis 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (8)	64

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1	Analisis retrosintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b>	2
Gambar 1.2	Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> (Babler, 1999)	3
Gambar 1.3	Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> (Babler, 2001)	3
Gambar 1.4	Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> (Babler, 2007)	3
Gambar 1.5	Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> (Matsumoto dan Itagaki, 2009)	4
Gambar 1.6	Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> (Lula, 2014)	4
Gambar 2.1	Biosintesis isopentenil piroposfat <b>(15)</b>	7
Gambar 4.1	Hasil pemantauan menggunakan KLT sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> tanpa basa	20
Gambar 4.2	Hasil uji kemurnian menggunakan KLT 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> hasil sintesis tanpa basa	20
Gambar 4.3	Kromatogram 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> hasil sintesis tanpa basa	21
Gambar 4.4	Spektrum massa 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> hasil sintesis tanpa basa	21
Gambar 4.5	Hasil pemantauan sintesis menggunakan KLT 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> hasil sintesis dengan basa trietilamina	22
Gambar 4.6	Hasil uji kemurnian menggunakan KLT 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> hasil sintesis dengan basa trietilamina	23

Gambar 4.7	Kromatogram 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> hasil sintesis dengan basa trietilamina	24
Gambar 4.8	Spektrum massa 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> hasil sintesis dengan basa trietilamina	24
Gambar 4.9	Pola fragmentasi 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> hasil sintesis	25
Gambar 4.10	Mekanisme reaksi pembentukan 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> dengan basa trietilamina	27
Gambar 4.11	Hasil pemantauan menggunakan KLT sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> dengan basa piridina	28
Gambar 4.12	Hasil uji kemurnian menggunakan KLT 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> hasil sintesis dengan basa piridina	28
Gambar 4.13	Kromatogram 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> hasil sintesis dengan basa piridina	29
Gambar 4.14	Spektrum massa 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> hasil sintesis dengan basa piridina	30
Gambar 4.15	Mekanisme reaksi pembentukan 3-metil-2-buten-1-il asetat <b>(6)</b> dengan basa piridina	31
Gambar 4.16	Hasil pemantauan menggunakan KLT sintesis 3-metil-2-buten-1-il heksanoat <b>(7)</b>	32
Gambar 4.17	Hasil uji kemurnian menggunakan KLT 3-metil-2-buten-1-il heksanoat <b>(7)</b> hasil sintesis	33
Gambar 4.18	Kromatogram 3-metil -2-buten-1-il heksanoat <b>(7)</b> hasil sintesis	34

Gambar 4.19	Spektrum massa 3-metil-2-buten-1-il heksanoat <b>(7)</b> hasil sintesis	35
Gambar 4.20	Spektrum $^1\text{H}$ -NMR 3-metil-2-buten-1-il heksanoat <b>(7)</b> hasil sintesis	36
Gambar 4.21	Spektrum $^{13}\text{C}$ -NMR 3-metil-2-buten-1-il heksanoat <b>(7)</b> hasil sintesis	36
Gambar 4.22	Pola fragmentasi 3-metil-2-buten-1-il heksanoat <b>(7)</b> hasil sintesis	37
Gambar 4.23	Mekanisme reaksi pembentukan 3-metil- 2-buten-1-il heksanoat <b>(7)</b> hasil sintesis	40
Gambar 4.24	Hasil pemantauan menggunakan KLT sintesis 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat <b>(8)</b>	39
Gambar 4.25	Hasil uji kemurnian menggunakan KLT 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat <b>(8)</b> hasil sintesis	39
Gambar 4.26	Kromatogram 3-metil-2-buten-1-il-3,3- dimetil butanoat <b>(8)</b> hasil sintesis	41
Gambar 4.27	Spektrum massa 3-metil-2-buten-1-il-3,3- dimetil butanoat <b>(8)</b> hasil sintesis	41
Gambar 4.28	Pola fragmentasi 3-metil-2-buten-1-il- 3,3-dimetil butanoat <b>(8)</b> hasil sintesis	47
Gambar 4.29	Spektrum $^1\text{H}$ -NMR 3-metil-2-buten-1-il- 3,3-dimetil butanoat <b>(8)</b> hasil sintesis	43
Gambar 4.30	Spektrum $^{13}\text{C}$ -NMR 3-metil-2-buten-1-il- 3,3-dimetil butanoat <b>(8)</b> hasil sintesis	44
Gambar 4.31	Mekanisme reaksi pembentukan 3-metil- 2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat <b>(8)</b> hasil sintesis	48

## DAFTAR TABEL

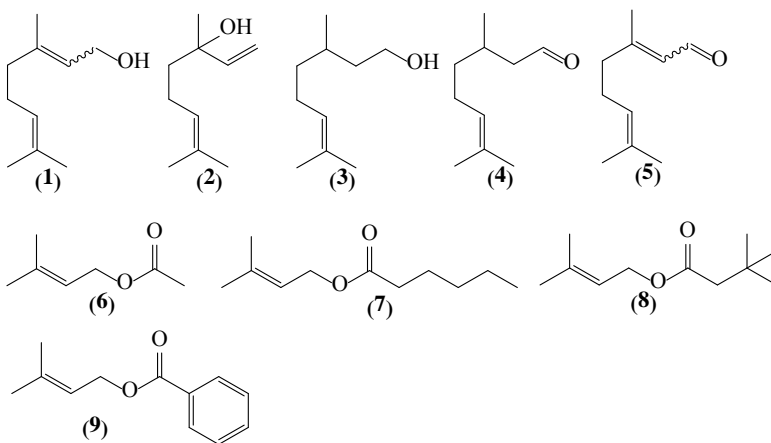
Tabel 2.1	Data pergeseran kimia $^1\text{H}$ dan $^{13}\text{C}$ NMR	13
Tabel 4.1	Perbandingan data $^1\text{H}$ -NMR hasil sintesis (7-8)	45
Tabel 4.2	Perbandingan data $^{13}\text{C}$ -NMR hasil sintesis (7-8)	46

# BAB I

## PENDAHULUAN

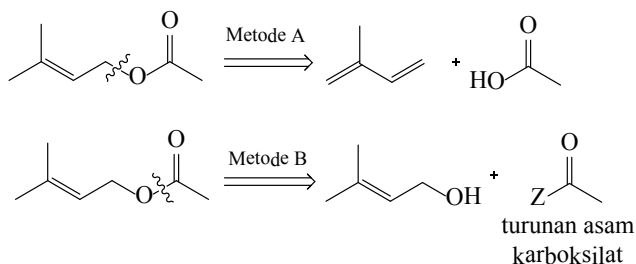
### 1.1 Latar belakang

Terpena merupakan kelompok senyawa kimia terbesar yang terbentuk secara alami pada tumbuhan, pada umumnya senyawa-senyawa terpena dimanfaatkan berdasarkan aroma yang dihasilkan (Yadav *et al.*, 2014). Terdapat sekitar 55.000 senyawa terpena yang telah diisolasi, baik berupa hemiterpena, monoterpena, seskuiterpena, diterpena dan politerpena (Maimone dan Baran, 2007). Pengembangan dan pemanfaatan terpena sebagai senyawa pewangi saat ini terpusat pada monoterpena dan seskuiterpena teroksigenasi karena terpena dengan jumlah atom karbon lebih dari 15 memiliki volatilitas yang sangat rendah. Kelompok monoterpena yang paling banyak diproduksi dalam industri pewangi saat ini adalah geraniol (*E*)/nerol (*Z*) (**1**), linalool (**2**), sitonellol (**3**), sitonellal (**4**) dan sitral (**5**) (Sell, 2006). Hemiterpena merupakan kelompok terpena terkecil dan berpotensi besar sebagai senyawa pewangi, tetapi jarang dijumpai sebagai senyawa bahan alam (Gray *et al.*, 2011).

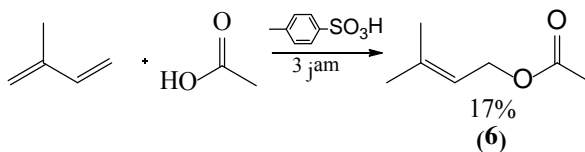




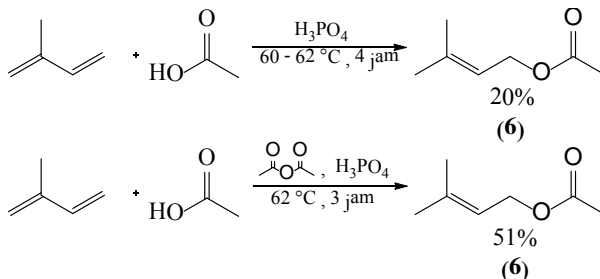
3-Metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dan 3-metil-2-buten-1-il benzoat (**9**) adalah dua hemiterpena yang dapat ditemukan dalam minyak ylang-ylang (*Cananga odorata*) dengan kadar kurang dari 0,35%. 3-Metil-2-buten-1-il asetat (**6**) juga dijumpai dalam buah pepino (*Solanum muricatum*), daun dan akar mengkuang laut (*Pandanus odoratissimus*) (Shiota *et al.*, 1988; www.globinmed.com). 3-Metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dengan aroma *fresh, green, strong fruity* telah diproduksi sejak tahun 1960, dan banyak dimanfaatkan dalam produk-produk pewangi (Lula, 2014). Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dapat dilakukan melalui pendekatan retrosintesis sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 1.1. Babler (1999) mensintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dengan metoda A, yaitu mereaksikan 2-metil-1,3-butadiena dan asam asetat dengan katalis asam *p*-toluensulfonat pada suhu ruang. Metode ini kurang efisien karena dihasilkan rendemen sebesar 17%, dan memerlukan waktu reaksi yang relatif lama (tiga jam) (Gambar 1.2.). Babler (2001) selanjutnya melaporkan lebih lanjut metode mensintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**), yaitu dari reaksi 2-metil-1,3-butadiena dan asam asetat dengan asam fosfat sebagai katalis pada suhu 60-62 °C selama empat jam dengan rendemen 20%. 3-Metil-2-buten-1-il asetat (**6**) juga dapat diperoleh dari reaksi 2-metil-1,3-butadiena dan asam asetat dengan campuran anhidrida asam asetat dan asam fosfat sebagai katalis pada suhu 62 °C selama tiga jam dengan rendemen yang lebih besar yaitu 51% (Gambar 1.3).



Gambar 1.1 Analisis retrosintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**)

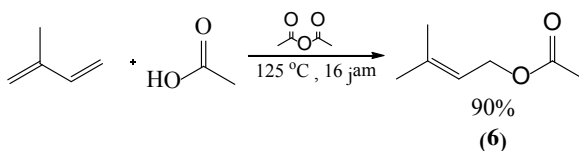


Gambar 1.2 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) (Babler, 1999)



Gambar 1.3 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) (Babler, 2001)

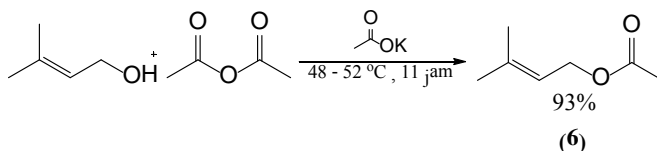
Babler (2007) menemukan cara sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) yang lebih baik, yaitu dari reaksi 2-metil-1,3-butadiena dengan campuran asam asetat dan natrium asetat anhidrat sehingga diperoleh rendemen sebesar 90%. Kelemahan dari metode ini adalah reaksi berjalan lambat yaitu 16 jam dan diperlukan suhu reaksi yang tinggi yaitu  $125^\circ\text{C}$  (Gambar 1.4).



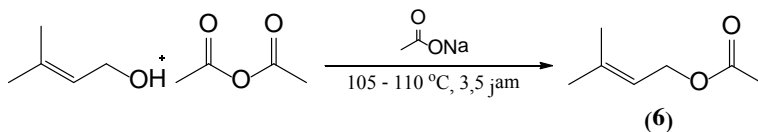
Gambar 1.4 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) (Babler, 2007)

Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) juga dilaporkan oleh Matsumoto dan Itagaki (2009) melalui pendekatan dengan analisis retrosintesis metode B, melalui reaksi 3-metil-2-buten-1-

ol dengan campuran anhidrida asam asetat dan kalium asetat sebagai pada suhu 48-52 °C. Reaksi memberikan produk dengan rendemen 93%, tetapi dilakukan pada kondisi inert dan memerlukan waktu 11 jam, reaksi sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 1.5. Penelitian mengenai sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) melalui pendekatan metode B juga dilakukan oleh Lula (2014) dengan mereaksikan 3-metil-2-buten-1-ol dengan campuran anhidrida asam asetat dan natrium asetat pada suhu 105-110°C dalam waktu yang relatif lama (3,5 jam), tetapi rendemen produk tidak dilaporkan (Gambar 1.6).



Gambar 1.5 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) (Matsumoto dan Itagaki, 2009)



Gambar 1.6 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) (Lula, 2014)

## 1.2 Perumusan masalah

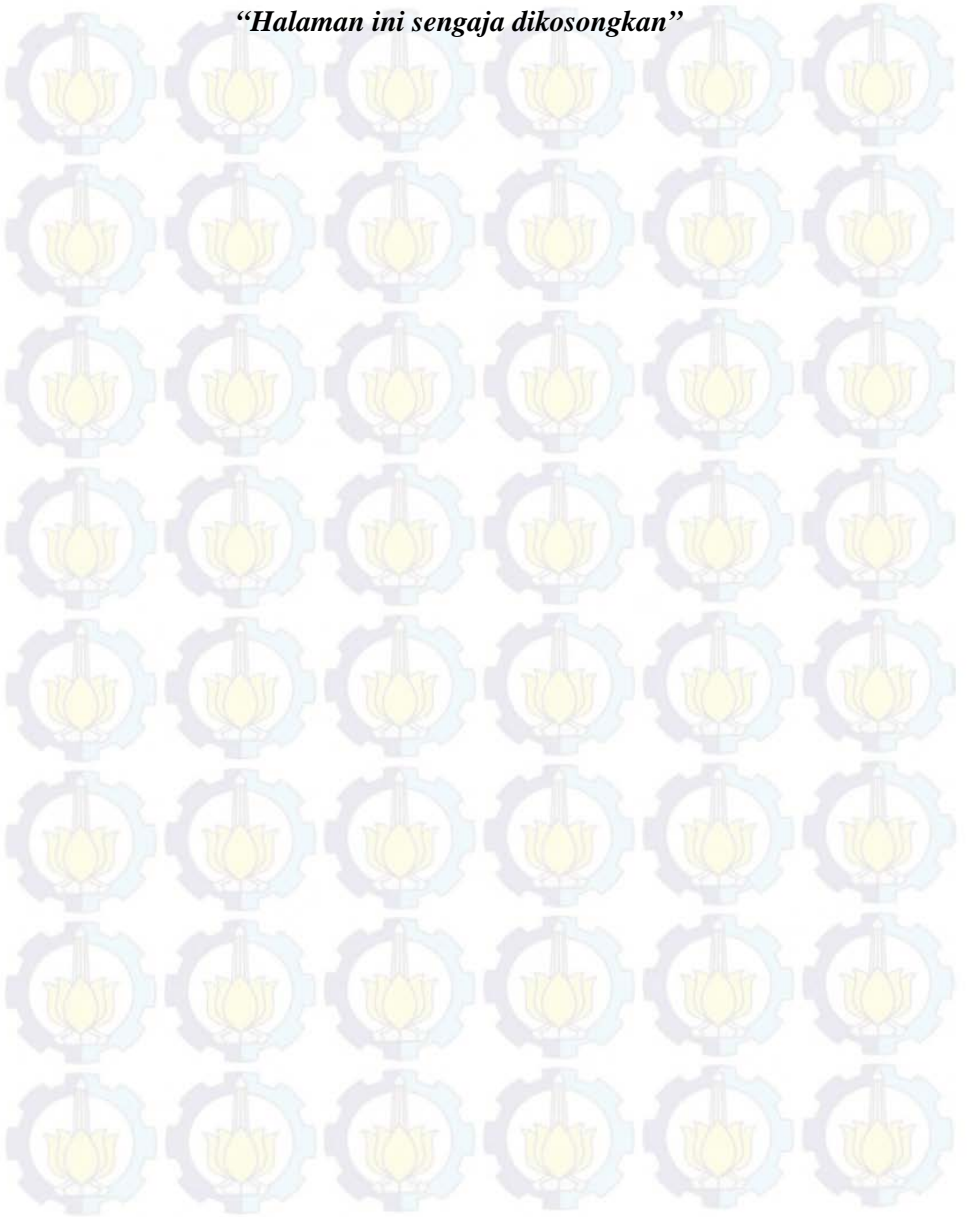
Metode sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) yang telah dilaporkan masih terdapat kekurangan, sehingga membuka peluang untuk mendapatkan metode lain yang diharapkan lebih baik. Sebagai nukleofil 3-metil-2-buten-1-ol dapat bereaksi dengan asetil klorida sehingga dimungkinkan diperoleh 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**). Sehubungan dengan pengembangan metode sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**), maka diperlukan kajian reaksi 3-metil-2-buten-1-ol dengan asetil klorida pada kondisi tanpa basa maupun dengan basa trietilamina atau piridina.

Kondisi reaksi yang terbaik selanjutnya diterapkan untuk sintesis 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) maupun 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**).

### **1.3 Tujuan penelitian**

Penelitian yang dilakukan bertujuan untuk mengkaji reaksi 3-metil-2-buten-1-ol dengan asetil klorida yang dilakukan tanpa basa maupun dengan basa trietilamina atau piridina. Kondisi reaksi yang terbaik selanjutnya diterapkan untuk sintesis 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) maupun 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**).

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***



## BAB II

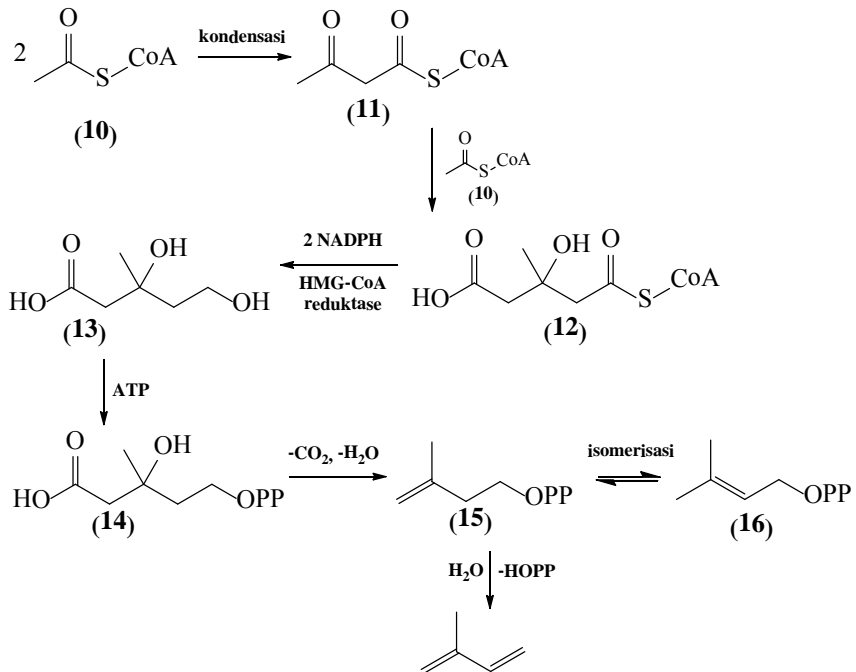
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Terpena

Terpena merupakan kelompok senyawa dengan kerangka dasar unit 2-metil-1,3-butadiena. Penelitian dan pengembangan terhadap pemanfaatan senyawa terpena sangatlah pesat sehingga pada tahun 1991 diketahui terdapat 30.000 senyawa terpena yang berhasil diisolasi (Connolly dan Hill, 1991), dan pada tahun 2007 melonjak menjadi 55.000 senyawa terpena yang berhasil diisolasi (Maimone dan Baran, 2007). Sejarah penelitian dan pengembangan senyawa terpena diawali oleh Labillardiere pada tahun 1818 yang melaporkan penemuannya bahwa minyak atsiri dari terpentin mengandung senyawa-senyawa dengan rasio karbon:hidrogen sebesar 5:8. Faraday berhasil menentukan rumus empiris dari karet alam yaitu  $(C_5H_8)_n$  pada tahun 1826, pekerjaan serupa dilakukan oleh Williams pada tahun 1860 yang melakukan pirolisis pada karet alam dan memperoleh produk dengan rumus molekul  $(C_5H_8)_n$  yang kemudian diberi nama 2-metil-1,3-butadiena. Boucharat pada tahun 1880 berhasil mensintesis suatu senyawa yang mirip dengan senyawa yang ditemukan pada minyak atsiri dari terpentin dengan rumus molekul  $C_{10}H_{16}$  dengan memanaskan 2-metil-1,3-butadiena (Miller, 2003).

Senyawa-senyawa terpena berdasarkan unit isoprena penyusunnya dapat dikelompokkan menjadi hemiterpena ( $C_5$ ), monoterpena ( $C_{10}$ ), seskuieterpena ( $C_{15}$ ), diterpena ( $C_{20}$ ), sesterpena ( $C_{25}$ ), triterpena ( $C_{30}$ ), tetraterpena ( $C_{40}$ ) dan politerpena  $(C_5)_n$  dengan nilai  $n > 8$ . Biosintesis terpena pada tumbuhan hijau berlangsung melalui jalur mevalonat seperti dapat dilihat pada Gambar 2.1 (Breitmaier, 2006). Asetil koenzim A (**10**) merupakan prekursor biogenetik untuk terpena. Reaksi kondensasi dua asetil koenzim A (**10**) diperoleh asetoasetil koenzim A (**11**) yang selanjutnya diadisi asetil koenzim A lain sehingga terbentuk (*S*)-3-hidroksi-3-metilglutaril koenzim A (HMG-CoA) (**12**). Produk adisi kemudian mengalami reduksi

oleh adanya enzim HMG-CoA reduktase sehingga terbentuk asam mevalonat (**13**) yang kemudian mengalami fosforilasi oleh ATP sehingga terbentuk asam mevalonat difosfat (**14**). Dekarboksilasi dan dehidrasi asam mevalonat difosfat (**14**) diperoleh isopentenil pirofosfat (IPP) (**15**) yang dapat mengalami hidrolisis sehingga terbentuk 2-metil-1,3-butadiena atau mengalami isomerisasi sehingga terbentuk 3,3-dimetilalil pirofosfat (DMAPP) (**16**). Polymerisasi IPP (**15**) maupun DMAPP (**16**) dapat dihasilkan geranyl pirofosfat yang merupakan prekursor monoterpena, dan polymerisasi lebih lanjut diperoleh prekursor dari senyawa terpena yang lebih besar.



Gambar 2.1 Biosintesis isopentenil piroposfat (**15**) dan 3,3-dimetilalil pirofosfat (DMAPP) (**16**)

Kelompok hemiterpena merupakan kelompok senyawa terpena yang paling sederhana yang tersusun oleh satu unit 2-metil-1,3-butadiena. DMAPP dan IPP sebagai prekursor hemiterpena secara alami cenderung terpolimerisasi membentuk terpena yang lebih besar sehingga hemiterpena jarang ditemukan. 3-Metil-2-buten-1-ol merupakan senyawa hemiterpena berupa cairan jernih dengan rumus molekul  $C_5H_{10}O$  dan massa molekul relatif 86,13 gram/mol. Senyawa dengan titik didih  $140\text{ }^{\circ}C$  dan massa jenis  $0,848\text{ g/cm}^3$  ini bersifat mudah terbakar ([www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)). 3-Metil-2-buten-1-ol digunakan untuk kosmetik, parfum, shampo, detergen, dan sabun (IFRA, 2004). 3-Metil-2-buten-1-il-asetat (**6**) merupakan hemiterpena yang banyak dimanfaatkan dalam industri pewangi (Lula, 2014).

## 2.2 Asetil klorida

Asetil klorida merupakan senyawa yang berwujud cairan jernih dengan rumus molekul  $C_2H_3ClO$ , massa molekul relatif 78,49 gram/mol, titik leleh  $-112\text{ }^{\circ}C$ , titik didih  $52\text{ }^{\circ}C$ , dan massa jenis  $1,10\text{ gram/cm}^3$ . Senyawa dengan bau menyengat ini bersifat mudah terbakar ([www.merck-chemicals.com](http://www.merck-chemicals.com)).

## 2.3 Heksanoil klorida

Heksanoil klorida merupakan senyawa berwujud cairan jernih dengan rumus molekul  $C_6H_{11}ClO$ , massa molekul relatif 134,60 gram/mol, titik didih  $150\text{-}153\text{ }^{\circ}C$ , dan massa jenis  $0,963\text{ gram/cm}^3$ . Senyawa ini bersifat mudah terbakar dan korosif ([www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)).

## 2.4 3,3-Dimetilbutiril klorida

3,3-Dimetilbutiril klorida merupakan senyawa berwujud cairan jernih dengan rumus molekul  $C_6H_{11}ClO$ , massa molekul relatif 134,60 gram/mol, titik didih  $127\text{-}129\text{ }^{\circ}C$ , dan massa jenis  $0,969\text{ gram/cm}^3$ . Senyawa dengan bau menyengat ini bersifat mudah terbakar ([www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)).



## 2.5 Piridina

Piridina merupakan senyawa kimia berwujud cairan jernih dengan rumus molekul  $C_5H_5N$ , massa molekul relatif 79,1 gram/mol, titik leleh  $-42\text{ }^{\circ}C$ , titik didih  $115\text{ }^{\circ}C$ , dan massa jenis  $0,982\text{ gram/cm}^3$ . Senyawa dengan bau khas ini bersifat sangat mudah terbakar ([www.merck-chemicals.com](http://www.merck-chemicals.com)).

## 2.6 Trietilamina

Trietilamina merupakan senyawa berwujud cairan jernih dengan rumus molekul  $(C_2H_5)_3N$ , massa molekul relatif 101,19 gram/mol, titik leleh  $-115\text{ }^{\circ}C$ , titik didih  $90\text{ }^{\circ}C$ , dan massa jenis  $0,73\text{ gram/cm}^3$ . Senyawa dengan bau seperti ammonia ini bersifat mudah terbakar dan korosif ([www.merck-chemicals.com](http://www.merck-chemicals.com)).

## 2.7 Kromatografi lapis tipis (KLT)

Kromatografi lapis tipis merupakan salah satu teknik pemisahan yang populer dan banyak digunakan karena harganya yang murah, mudah digunakan, dan karena kapasitasnya yang dapat digunakan pada pemisahan dan identifikasi komponen dalam campuran (Ahuja dan Jespersen, 2006).

Prinsip pemisahan pada kromatografi lapis tipis didasarkan pada perbedaan migrasi komponen-komponen dalam senyawa pada fasa diam. Proses pemisahan terjadi pada fasa diam berupa plat yang terbuat dari kaca atau aluminium dan pada bagian permukaannya dilapisi oleh lapisan tipis yang terbuat dari silika gel. Penggunaan KLT diawali dengan melarutkan sejumlah kecil sampel dalam pelarut yang volatil dan ditotolkan pada plat KLT, kemudian didiamkan sejenak untuk menguapkan pelarut. Plat selanjutnya diletakkan pada bejana yang berisi fasa gerak yang akan melalui plat KLT karena adanya kapilaritas, dan kecepatan perpindahan komponen dalam sampel didasarkan pada interaksi dengan fasa diam dan fasa gerak. Noda pada plat KLT dapat diamati menggunakan sinar UV, serta dapat pula dengan mereaksikannya dengan suatu senyawa yang dapat bereaksi dengan komponen yang ada pada plat KLT. Posisi noda KLT

diukur dari jarak perpindahan terhadap posisi awal (Rouessac dan Rouessac, 2007).

## **2.8 Identifikasi hasil sintesis**

Informasi mengenai struktur hasil sintesis dapat diketahui melalui interaksi dengan energi. Ketika sebuah energi diberikan pada sebuah materi maka energi tersebut dapat diserap, diemisikan atau ditransmisikan karena adanya perubahan kimia yang terjadi. Metode yang sangat bermanfaat dalam menjelaskan struktur molekul organik yaitu spektroskopi resonansi magnetik inti (NMR) dan spektroskopi massa (MS). Spektroskopi resonansi magnetik inti (NMR) berfokus pada penyerapan energi oleh molekul yang diletakkan pada sebuah medan magnet yang kuat. Spektroskopi massa (MS) berfokus pada penentuan struktur dengan penembakan molekul dengan berkas elektron berenergi tinggi (Solomon dan Fryhle, 2011).

### **2.8.1 Kromatografi gas–spektrometer massa**

Kromatografi gas spektrometer massa merupakan salah satu kombinasi instrumen yang sering digunakan dalam penentuan struktur senyawa-senyawa yang volatil. Kromatografi gas digunakan untuk pemisahan campuran yang bersifat volatil, gas pembawa akan membawa campuran dan melewatkannya pada sebuah kolom kapiler. Gas pembawa harus bersifat inert dan yang umum digunakan adalah helium dan hidrogen. Pemisahan komponen dalam campuran terjadi pada kolom kapiler dan proses pemisahan ditentukan oleh distribusi masing-masing komponen pada fasa gerak (gas pembawa) dan fasa diam (lapisan tipis yang teradsorb pada permukaan padatan pendukung yang terdapat dalam kolom kapiler) (Smith, 2004). Komponen-komponen campuran setelah mengalami pemisahan dalam kromatografi gas, selanjutnya masuk dalam spektrometer massa sehingga mengalami ionisasi karena adanya bombardir berkas elektron berenergi tinggi. Hasil ionisasi pada tahap awal adalah ion molekul  $M^+$  yang menunjukkan massa molekul, berupa radikal

kation yang tidak stabil dan dapat terdekomposisi menjadi fragmen-fragmen yang lebih kecil. Ion molekul dapat terfragmentasi menjadi fragmen-fragmen yang lebih kecil berupa radikal dan kation, atau membentuk radikal kation yang lebih kecil dan molekul netral. Kation maupun radikal kation hasil fragmentasi dapat pula terfragmentasi lebih lanjut menjadi fragmen yang lebih kecil. Spektrum massa yang diperoleh menunjukkan nilai  $m/z$  pada sumbu x dan kelimpahan relatif pada sumbu y (Smith, 2011).

### 2.8.2 Spektroskopi resonansi magnetik inti

Spektroskopi resonansi magnetik inti merupakan alat yang paling umum dan sering digunakan untuk mengidentifikasi struktur (Lambert dan Mazzola, 2001). Spektroskopi NMR yang umum digunakan pada karakterisasi struktur organik adalah  $^1\text{H}$  dan  $^{13}\text{C}$  NMR. Molekul organik yang mengandung  $^1\text{H}$  atau  $^{13}\text{C}$  ketika ditempatkan pada sebuah medan magnet yang sangat kuat, dan disinari dengan gelombang elektromagnetik pada frekuensi yang tepat akan menyerap energi yang digunakan untuk resonansi dan mengakibatkan eksitasi pada tingkat energi yang lebih tinggi. Molekul yang telah tereksitasi akan kembali pada keadaan awal dengan melepas energi yang dapat terekam dan membentuk sebuah spektrum (Solomon dan Fryhle, 2011).

Spektrum  $^1\text{H}$  NMR memberikan informasi berupa jumlah sinyal, posisi sinyal, luas area sinyal dan multiplisitas proton. Jumlah sinyal menunjukkan berapa jenis proton yang memiliki lingkungan yang berbeda, posisi sinyal (sebagai sumbu x dengan satuan ppm) menunjukkan lingkungan magnetik dari setiap proton dalam molekul, luas area sinyal (integrasi) menunjukkan jumlah proton dalam sinyal tersebut, dan multiplisitas menunjukkan jumlah proton tetangga (Solomon dan Fryhle, 2011). Proton yang berada dekat dengan atom yang memiliki elektronegatifitas tinggi akan merasakan kekuatan medan magnet yang lebih tinggi, sehingga membutuhkan frekuensi yang lebih tinggi untuk dapat melakukan resonansi, proton yang demikian

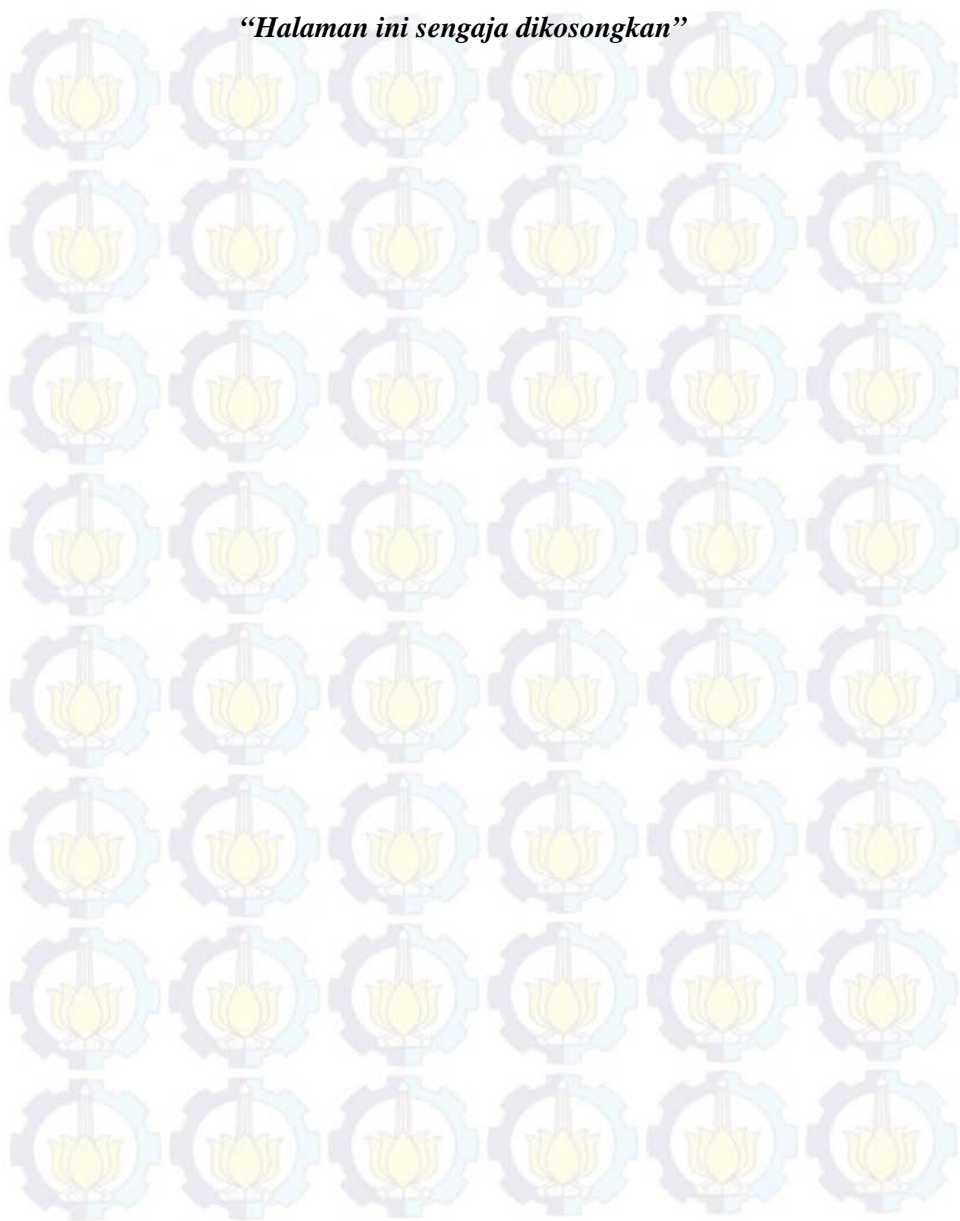
disebut sebagai proton *deshielding* yang muncul pada daerah *downfield* atau bagian kiri pada spektrum NMR (Smith, 2011).

Spektrum  $^{13}\text{C}$  NMR memberikan informasi mengenai berapa jenis atom karbon pada sebuah molekul. Nilai pergeseran kimia pada spektrum  $^{13}\text{C}$  NMR dipengaruhi oleh elektronegatifitas dari atom yang ada didekatnya. Karbon yang berada di dekat atom dengan elektronegatifitas tinggi akan menyerap pada daerah *downfield*, karena atom tersebut akan menarik elektron dari atom karbon sehingga atom karbon tersebut akan bersifat *deshielding* dan membutuhkan frekuensi yang lebih tinggi untuk dapat melakukan resonansi (McMurphy, 2010). Pengukuran spektra NMR pada umumnya menggunakan senyawa standar internal tetrametilsilan (TMS) yang mempunyai proton dan karbon yang bersifat sangat terlindungi sehingga memberikan nilai pergeseran kimia 0, TMS merupakan senyawa bersifat volatil dan inert serta memberikan puncak tunggal (Smith, 2011). Data pergeseran kimia  $^1\text{H}$  dan  $^{13}\text{C}$  dapat dilihat pada Tabel 2.1 (Solomon dan Fryhle, 2011).

Tabel 2. 1 Data pergeseran kimia  $^1\text{H}$  dan  $^{13}\text{C}$  NMR

Jenis proton	Pergeseran kimia (ppm)	Jenis karbon	Pergeseran kimia (ppm)
$\text{RCH}_3$	0,8 - 1,2	$\text{RCH}_3$	0 – 40
$\text{RCH}_2\text{R}$	1,2 - 1,5	$\text{RCH}_2\text{R}$	10 - 50,0
$\text{R}_3\text{CH}$	1,4 - 1,8	$\text{R}_3\text{CH}$	15 – 50
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CH}_3$	1,6 - 1,9	$\text{R}_3\text{C}\text{COR}$	50 – 90
$\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_3$	2,1 - 2,6	$\text{R}_2\text{C}=\text{R}$	100 - 170
$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2\text{R}$	3,3 - 3,9	$\text{R}-\text{CO}-\text{R}$	182 - 215
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4,6 - 5,0		
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$	5,2 - 5,7		

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***



## **BAB III**

### **METODOLOGI**

#### **3.1 Alat dan bahan**

##### **3.1.1 Alat**

Peralatan yang digunakan dalam penelitian adalah pipet tetes, pipet volume, gelas ukur, gelas piala, erlenmeyer, corong, corong pisah, statif, pengaduk, kertas saring Whatman 42, *pear shape flask*, pinset, pipa kapiler, kaca arloji, neraca analitis, *hot plate stirrer*, *magnetic stirrer bar*, *chamber* KLT, plat kromatografi lapis tipis (KLT) aluminium silica gel 60, vial, mikropipet, lampu UV ( $\lambda = 254$  dan  $365$  nm), kromatografi gas spektrometer massa Agilent 19091S-433 HP-5MS, dan spektrofotometer FT-NMR JNM-ECS (400 MHz) dan Agilent DD2 (500 MHz).

##### **3.1.2 Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah 3-metil-2-buten-1-ol (Aldrich No. 162.353), asetil klorida (Merck No. 822.252), 3,3-dimetilbutiril klorida (Aldrich No. 19.405), heksanoil klorida (Aldrich No. 156.957), piridina (Merck No. 107.462), trietilamina (Merck No. 808.352), natrium bikarbonat (Merck No. 106.323), akuades, diklorometana (Merck No. 10.605), dan magnesium sulfat heptahidrat (Merck No. 105.886).

#### **3.2 Prosedur penelitian**

##### **3.2.1 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (6)**

###### **Metode A**

Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dilakukan dengan mengadaptasi prosedur sintesis Isobutavan<sup>®</sup> (Santoso *et al.*, 2009). 3-Metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu$ l; 1,00 mmol) dimasukkan dalam *pear shape flask* dan ditempatkan dalam penangas es, kemudian ditambah asetil klorida (99,9  $\mu$ l; 1,40 mmol) tetes demi tetes sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Larutan diaduk

lebih lanjut pada suhu kamar, dan jalannya reaksi dipantau dengan KLT. Hasil reaksi selanjutnya dilarutkan dalam diklorometana (20 ml) setelah reaksi berjalan tuntas, kemudian dicuci berturut-turut dengan larutan natrium bikarbonat 0,028 M (3x50 ml) dan akuades (2x50 ml). Fasa organik selanjutnya dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan pada tekanan rendah. Hasil sintesis diuji kemurniannya dengan KLT, kemudian diidentifikasi strukturnya menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa.

### Metode B

Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dilakukan dengan mengadaptasi metode A. Larutan 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu$ l; 1,00 mmol) dalam trietilamina (206,1  $\mu$ l; 1,49 mmol) pada *pear shape flask* ditempatkan dalam penangas es. Larutan ditambah asetil klorida (99,9  $\mu$ l; 1,40 mmol) tetes demi tetes sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Larutan kemudian diaduk lebih lanjut pada suhu kamar, dan jalannya reaksi dipantau dengan KLT. Hasil reaksi selanjutnya dilarutkan dalam diklorometana (20 ml) setelah reaksi berjalan tuntas, kemudian dicuci berturut-turut dengan larutan natrium bikarbonat 0,028 M (3x50 ml) dan akuades (2x50 ml). Fasa organik selanjutnya dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan pada tekanan rendah. Hasil sintesis diuji kemurniannya dengan KLT, serta diidentifikasi strukturnya menggunakan kromatografi gas spektrometer massa.

### Metode C

Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dilakukan dengan mengadaptasi metode A. Larutan 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu$ l; 1,00 mmol) dalam piridina (119,8  $\mu$ l; 1,49 mmol) pada *pear shape flask* ditempatkan dalam penangas es. Larutan ditambah asetil klorida (99,9  $\mu$ l; 1,40 mmol) tetes demi tetes sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Larutan kemudian diaduk lebih lanjut pada suhu kamar, dan jalannya reaksi dipantau dengan

KLT. Hasil reaksi selanjutnya dilarutkan dalam diklorometana (20 ml) setelah reaksi berjalan tuntas, kemudian dicuci berturut-turut dengan larutan natrium bikarbonat 0,028 M (3x50 ml) dan akuades (2x50 ml). Fasa organik selanjutnya dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan pada tekanan rendah. Hasil sintesis diuji kemurniannya dengan KLT, serta diidentifikasi strukturnya menggunakan kromatografi gas spektrometer massa.

### **3.2.2 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (7)**

Sintesis 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (7) dilakukan dengan mengadaptasi metode C. Larutan 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu$ l; 1,00 mmol) dalam piridina (119,8  $\mu$ l; 1,49 mmol) pada *pear shape flask* ditempatkan dalam penangas es. Larutan ditambah heksanoil klorida (195,7  $\mu$ l; 1,40 mmol) tetes demi tetes sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Larutan kemudian diaduk lebih lanjut pada suhu kamar, dan jalannya reaksi dipantau dengan KLT. Hasil reaksi selanjutnya dilarutkan dalam diklorometana (20 ml) setelah reaksi berjalan tuntas, kemudian dicuci berturut-turut dengan larutan natrium bikarbonat 0,028 M (3 x 50 ml) dan akuades (2 x 50 ml). Fasa organik selanjutnya dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan pada tekanan rendah. Hasil sintesis diuji kemurniannya dengan KLT, serta diidentifikasi strukturnya menggunakan kromatografi gas spektrometer massa dan spektrometer NMR.

### **3.2.3 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (8)**

Sintesis 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (8) dilakukan dengan mengadaptasi metode C. Larutan 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu$ l; 1,00 mmol) dalam piridina (119,8  $\mu$ l; 1,49 mmol) pada *pear shape flask* ditempatkan dalam penangas es. Larutan ditambah 3,3-dimetilbutiril klorida (194,5  $\mu$ l; 1,40 mmol) tetes demi tetes sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Larutan kemudian diaduk lebih lanjut pada suhu kamar, dan



jalannya reaksi dipantau dengan KLT. Hasil reaksi selanjutnya dilarutkan dalam diklorometana (20 ml) setelah reaksi berjalan tuntas, kemudian dicuci berturut-turut dengan larutan natrium bikarbonat 0,028 M (3x50 ml) dan akuades (2x50 ml). Fasa organik selanjutnya dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan pada tekanan. Hasil sintesis diuji kemurniannya dengan KLT, serta diidentifikasi strukturnya menggunakan kromatografi gas spektrometer massa dan spektrometer NMR.

## **BAB IV**

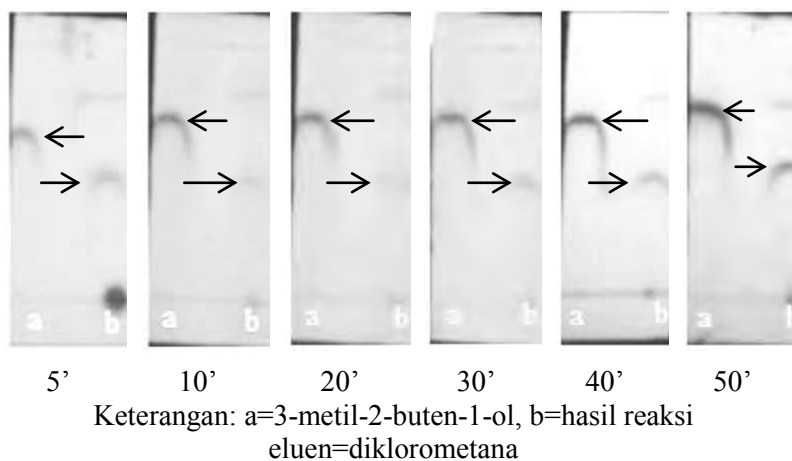
### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **4.1 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (6)**

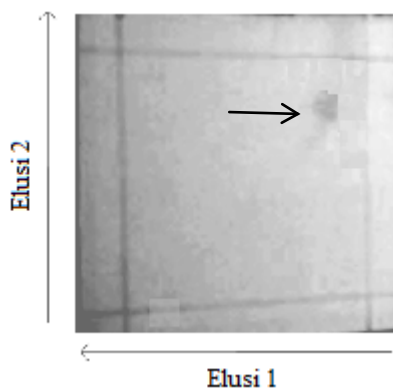
##### **Metode A**

Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dilakukan dengan mereaksikan 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu$ l; 1,00 mmol) dengan asetil klorida (99,9  $\mu$ l; 1,40 mmol) pada suhu kamar. Jalannya reaksi dipantau dengan KLT, dengan hasil sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.1. Hasil pemantauan menunjukkan bahwa hasil reaksi terbentuk pada saat reaksi berjalan 5 menit, hal ini ditunjukkan dengan adanya noda baru dengan  $R_f$  yang berbeda dengan  $R_f$  3-metil-2-buten-1-ol. Noda hasil reaksi menunjukkan peningkatan intensitas pada saat reaksi berlangsung menit ke-10, 20, 30, dan 40 yang mengindikasikan bahwa pembentukan hasil reaksi sedang berlangsung. Reaksi berjalan tuntas pada menit ke-50, hal ini ditunjukkan dengan adanya noda hasil reaksi dan tidak adanya noda pereaksi. Hasil reaksi selanjutnya dilarutkan dalam diklorometana (20 ml), dan dicuci berturut-turut dengan larutan natrium bikarbonat 0,028 M (3x50 ml) dan akuades (2x50 ml). Fasa organik kemudian dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan sehingga diperoleh hasil reaksi berupa cairan jernih sebanyak 0,067 gram. Uji kemurnian hasil sintesis menggunakan KLT dua dimensi memberikan hasil sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.2 yang menunjukkan noda tunggal.

Analisis hasil reaksi menggunakan kromatografi gas spektrometer massa memberikan kromatogram seperti dapat dilihat pada Gambar 4.3. Kromatogram menunjukkan bahwa hasil reaksi berupa campuran. Puncak dengan waktu retensi 4,31 menit yang memberikan spektrum massa sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.4 yang sesuai untuk 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**).

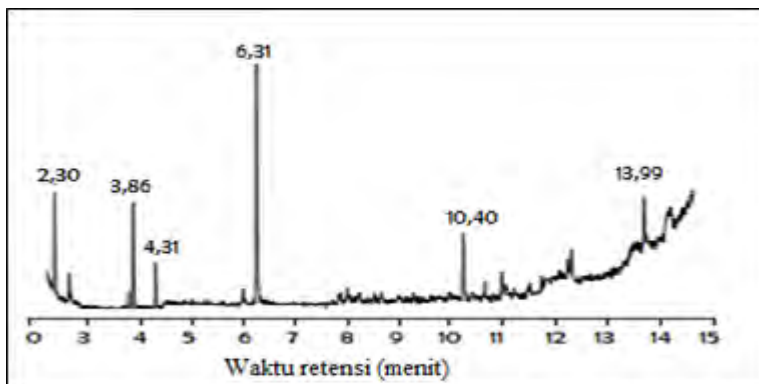


Gambar 4.1 Hasil pemantauan menggunakan KLT sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) tanpa basa



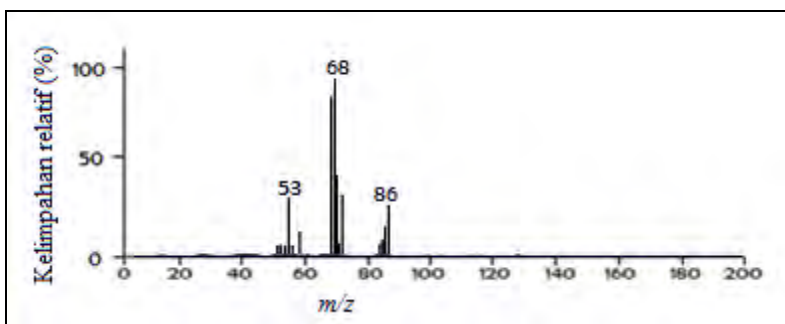
Keterangan: eluen=diklorometana

Gambar 4.2 Hasil uji kemurnian menggunakan KLT 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) hasil sintesis tanpa basa



Keterangan: Kondisi operasi HP 6890 G C, kolom HP-5MS, program suhu oven 70 °C (selama 1 menit), 200 °C (10°C/menit)

Gambar 4.3 Kromatogram 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) hasil sintesis tanpa basa

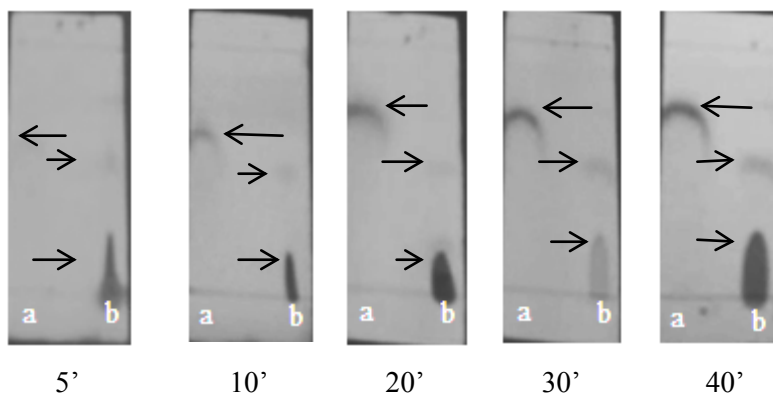


Gambar 4.4 Spektrum massa 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) hasil sintesis tanpa basa

## Metode B

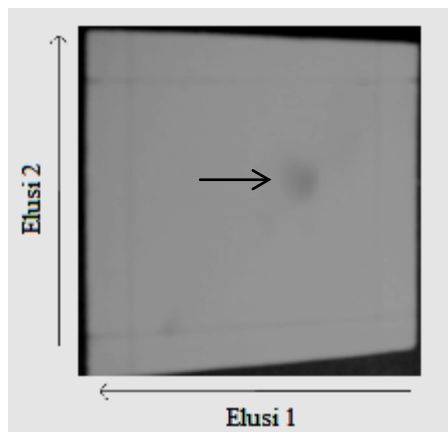
Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dilakukan dengan mereaksikan 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu$ l; 1,00 mmol) dalam trietilamina (206,1  $\mu$ l; 1,49 mmol) dengan asetil klorida (99,9  $\mu$ l;

1,40 mmol) pada suhu kamar. Jalannya reaksi dipantau dengan KLT dan memberikan hasil sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.5. Hasil pemantauan menunjukkan bahwa hasil reaksi terbentuk pada saat reaksi berjalan 5 menit, hal ini ditunjukkan dengan adanya noda baru dengan  $R_f$  yang berbeda dengan  $R_f$  3-metil-2-buten-1-ol. Noda hasil reaksi menunjukkan peningkatan intensitas pada saat reaksi berlangsung menit ke-10, 20, dan 30 yang mengindikasikan bahwa pembentukan hasil reaksi sedang berjalan. Reaksi berjalan tuntas pada menit ke-40, hal ini ditunjukkan dengan adanya noda hasil reaksi, dan tidak adanya noda pereaksi. Hasil reaksi selanjutnya dilarutkan dalam diklorometana (20 ml), dan dicuci berturut-turut dengan larutan natrium bikarbonat 0,028 M (3x50 ml) dan akuades (2x50 ml). Fasa organik kemudian dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan sehingga diperoleh hasil reaksi berupa cairan jernih sebanyak 0,12 gram. Uji kemurnian menggunakan KLT dua dimensi memberikan hasil sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.6 yang menunjukkan noda tunggal.



Keterangan: a=3-metil-2-buten-1-ol, b=hasil reaksi  
eluen=diklorometana.

Gambar 4.5 Hasil pemantauan menggunakan KLT sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dengan basa trietilamina

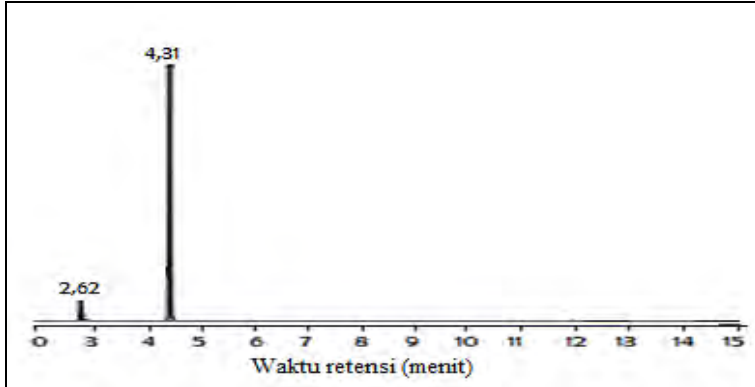


Keterangan: eluen=diklorometana

Gambar 4.6 Hasil uji kemurnian menggunakan KLT 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) hasil sintesis dengan basa trietilamina

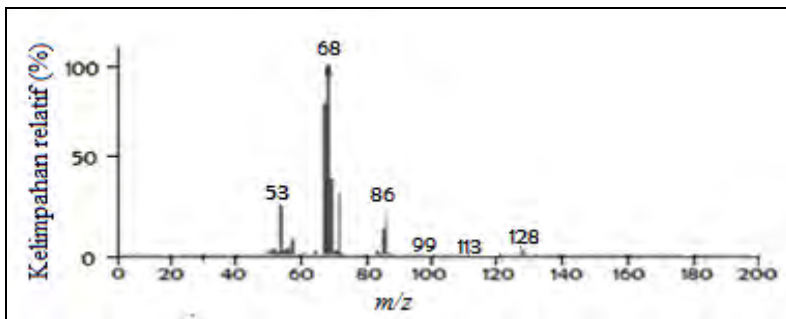
Analisis hasil sintesis menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa memberikan kromatogram seperti dapat dilihat pada Gambar 4.7. Kromatogram menunjukkan puncak utama dengan waktu retensi 4,31 menit yang memberikan spektrum massa sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.8. Spektrum massa menunjukkan puncak ion molekul pada  $m/z$  128 yang sesuai dengan massa relatif dari 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**). Pelepasan radikal metil dari ion molekul (**6**) menghasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  113, dan pelepasan propena dari hasil isomerisasi ion molekul dihasilkan radikal kation dengan puncak pada  $m/z$  86 yang selanjutnya melepaskan radikal metil sehingga dihasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  71. Pelepasan radikal asetil dari ion molekul (**6**) dihasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  85, sedangkan pelepasan radikal asam asetat dari ion molekul (**6**) dihasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  69. Pelepasan asam asetat dari ion molekul dihasilkan radikal kation dengan puncak pada  $m/z$  68 yang merupakan puncak dasar dari

spektrum, yang selanjutnya melepaskan atom hidrogen dan radikal metil sehingga masing-masing dihasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  67 dan 53. Pola fragmentasi 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dapat dilihat pada Gambar 4.9.

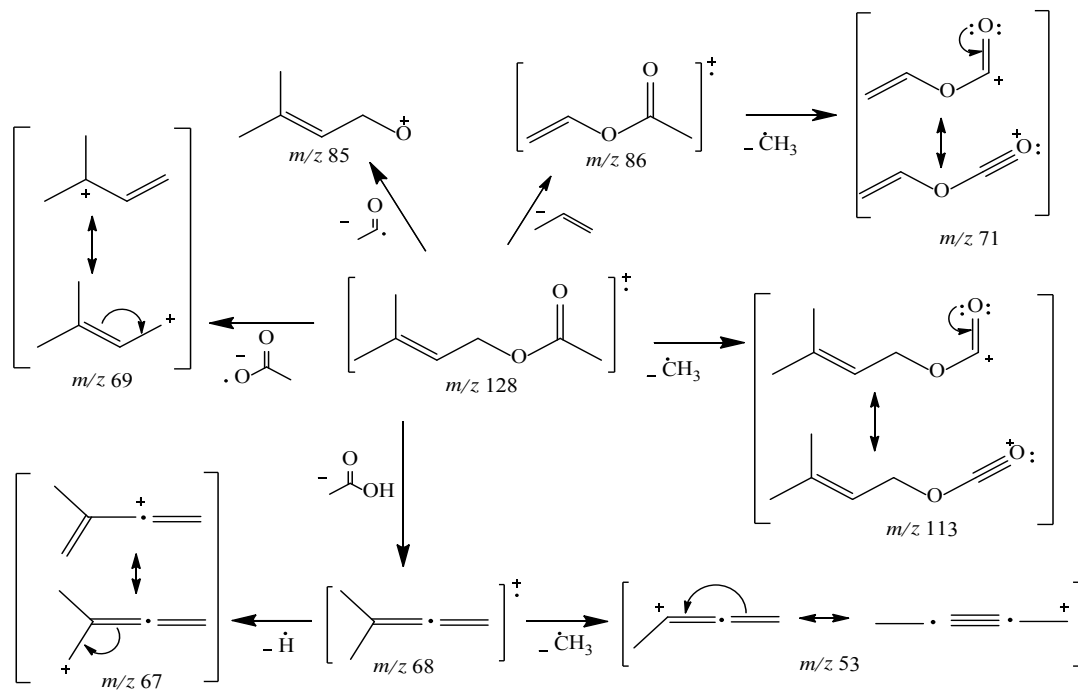


Keterangan: Kondisi operasi HP 6890 GC, kolom HP-5MS, program suhu oven 70 °C (selama 1 menit), 200 °C (10 °C/menit)

Gambar 4.7 Kromatogram 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) hasil sintesis dengan basa trietilamina.



Gambar 4.8 Spektrum massa 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) hasil sintesis dengan basa trietilamina.



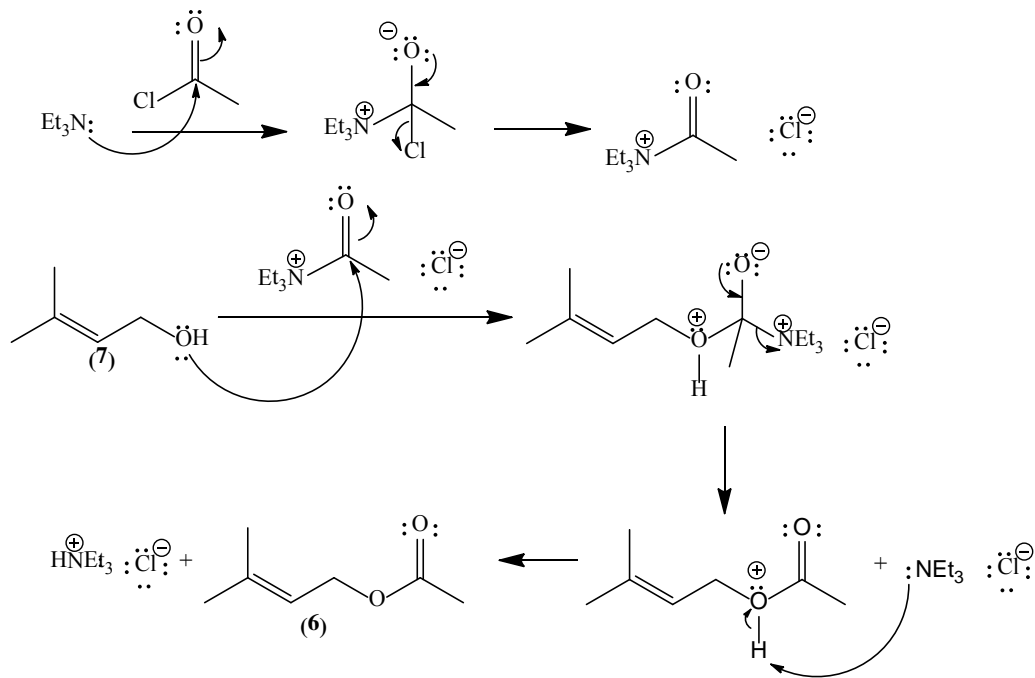
Gambar 4.9 Pola fragmentasi 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) hasil sintesis



Reaksi 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu\text{l}$ ; 1,00 mmol) dengan asetil klorida (99,9  $\mu\text{l}$ ; 1,40 mmol) dalam trietilamina (206,1  $\mu\text{l}$ ; 1,49 mmol) menghasilkan 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) berupa cairan jernih sebanyak 0,12 gram atau dengan rendemen 92 %. Mekanisme reaksi pembentukan 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) mengikuti mekanisme umum reaksi asilasi sebagaimana dapat dilihat pada gambar 4.10. Reaksi diawali dengan penyerangan pasangan elektron bebas atom nitrogen trietilamina pada gugus karbonil dari asetil klorida sehingga terbentuk hasil adisi yang kemudian mengalami eliminasi yang ditandai dengan terbentuknya garam asetiltrietilamonium klorida. Reaksi substitusi nukleofilik asetiltrietilamonium dengan nukleofil 3-metil-2-buten-1-ol berlangsung dengan mekanisme adisi-eliminasi serupa dengan asetil klorida sehingga dihasilkan 3-metilbut-2-en-1-il asetat (**6**), dan hasil samping berupa garam trietilamonium klorida.

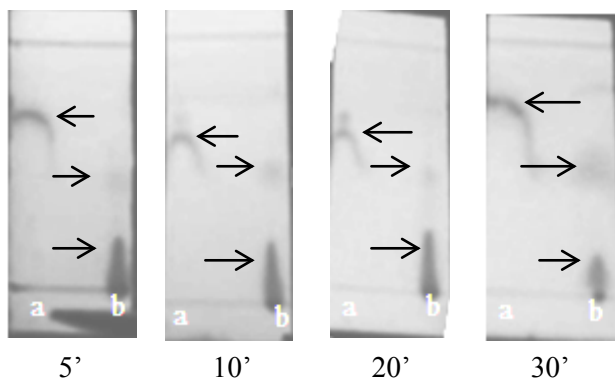
### Metode C

Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dilakukan dengan mereaksikan 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu\text{l}$ ; 1,00 mmol) dalam piridina (119,8  $\mu\text{l}$ ; 1,49 mmol) dengan asetil klorida (99,9  $\mu\text{l}$ ; 1,40 mmol) pada suhu kamar. Jalannya reaksi dipantau dengan KLT, dan memberikan hasil sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.11. Hasil pemantauan menunjukkan bahwa hasil reaksi terbentuk pada saat reaksi berjalan 5 menit, hal ini ditunjukkan dengan adanya noda baru dengan  $R_f$  yang berbeda dengan  $R_f$  3-metil-2-buten-1-ol. Noda hasil reaksi menunjukkan peningkatan intensitas saat reaksi berlangsung pada menit ke-10 dan 20 yang mengindikasikan bahwa reaksi pembentukan hasil reaksi sedang berjalan. Reaksi berjalan tuntas pada menit ke-30, hal ini ditunjukkan dengan adanya noda hasil reaksi dan tidak adanya noda pereaksi. Hasil reaksi selanjutnya dilarutkan dalam diklorometana (20 ml), dan dicuci berturut-turut dengan larutan natrium bikarbonat 0,028 M (3x50 ml) dan akuades (2x50 ml). Fasa organik kemudian dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan sehingga diperoleh hasil reaksi berupa



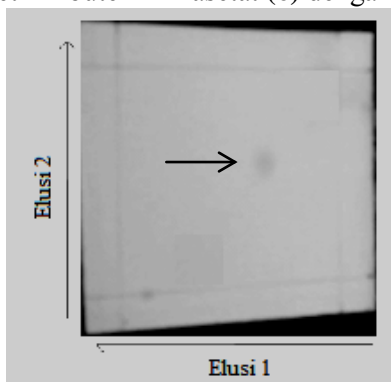
Gambar 4. 10 Mekanisme reaksi pembentukan 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dengan basa trietilamina.

cairan jernih sebanyak 0,12 gram. Uji kemurnian menggunakan KLT dua dimensi memberikan hasil sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.12 yang menunjukkan noda tunggal.



Keterangan: a=3-metil-2-buten-1-ol, b=hasil reaksi  
eluen=diklorometana

Gambar 4.11 Hasil pemantauan menggunakan KLT sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dengan basa piridina

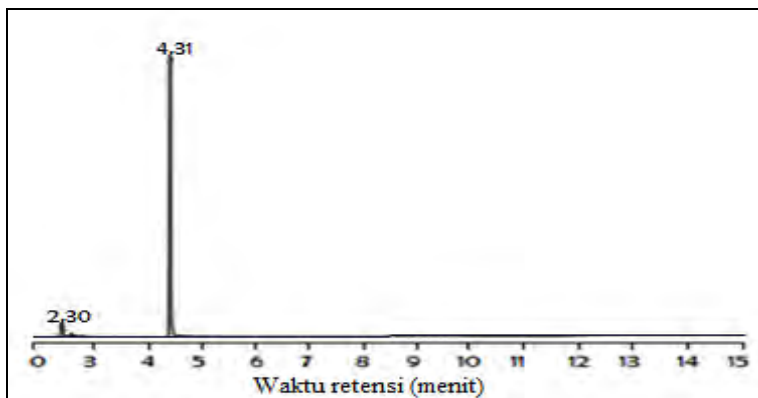


Keterangan: eluen=diklorometana

Gambar 4.12 Hasil uji kemurnian menggunakan KLT 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) hasil sintesis dengan basa piridina

Analisis hasil reaksi menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa memberikan kromatogram seperti dapat dilihat pada Gambar 4.13. Kromatogram menunjukkan puncak utama dengan waktu retensi 4,31 menit dengan spektrum massa sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.14 yang sama dengan Gambar 4.8, yaitu spektrum massa 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**).

Reaksi 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu\text{L}$ ; 1,00 mmol) dengan asetil klorida (99,9  $\mu\text{L}$ ; 1,40 mmol) dalam piridina (119,8  $\mu\text{L}$ ; 1,49 mmol) menghasilkan 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) berupa cairan jernih sebanyak 0,12 g ram atau dengan rendemen 95%. Mekanisme reaksi pembentukan 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) mengikuti mekanisme umum reaksi asilasi sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.15. Reaksi diawali dengan penyerangan pasangan elektron bebas atom nitrogen piridina pada gugus karbonil dari asetil klorida sehingga membentuk produk adisi yang kemudian mengalami eliminasi yang ditandai dengan terbentuknya garam asetilpiridinium klorida. Reaksi substitusi

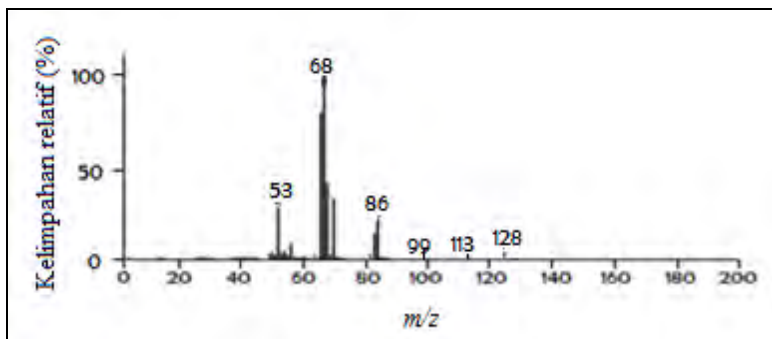


Keterangan: Kondisi operasi HP 6890 GC, kolom HP-5MS, program suhu oven 70 °C (selama 1 menit), 200 °C (10 °C/menit)

Gambar 4.13 Kromatogram 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) hasil sintesis dengan basa piridina.

nukleofilik asetilpiridinium dengan nukleofil 3-metil-2-buten-1-ol berlangsung dengan mekanisme adisi-eliminasi serupa dengan asetil klorida sehingga dihasilkan 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dan hasil samping berupa garam piridinium klorida.

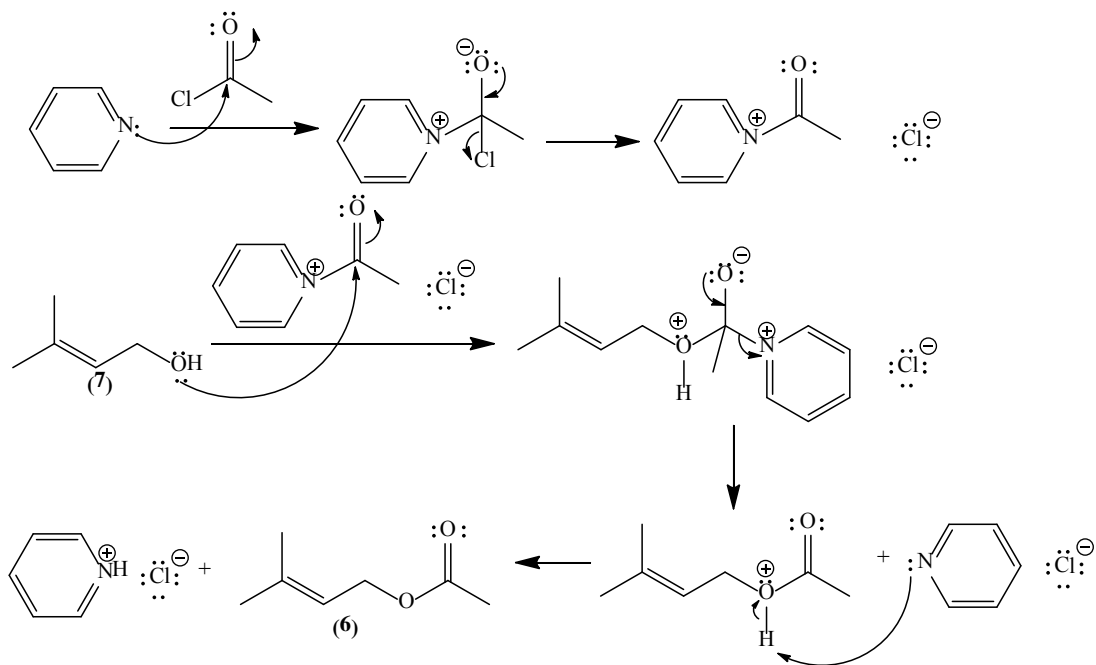
Sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) telah dilakukan dengan metode A, B dan C. Metode C berlangsung dalam waktu reaksi yang lebih cepat yaitu 30 menit, dan memberikan rendemen yang lebih tinggi yaitu 95% bila dibandingkan dengan metode A yang berlangsung dalam waktu 50 menit dengan hasil berupa campuran dan metode B yang berlangsung dalam waktu 40 menit dengan rendemen 92%.



Gambar 4.14 Spektrum massa 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) hasil sintesis dengan basa piridina

#### 4.2 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**)

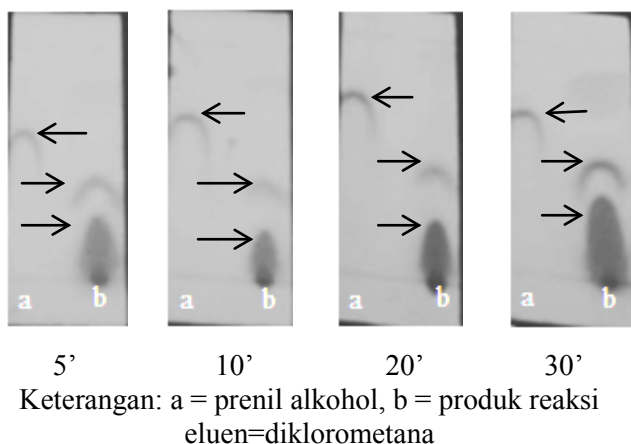
Sintesis 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) dilakukan dengan mereaksikan 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu$ l; 1,00 mmol) dalam piridina (119,8  $\mu$ l; 1,49 mmol) dengan heksanoil klorida (195,7  $\mu$ l; 1,40 mmol) pada suhu kamar dan jalannya reaksi dipantau dengan KLT. Hasil pemantauan sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.16 menunjukkan bahwa hasil reaksi



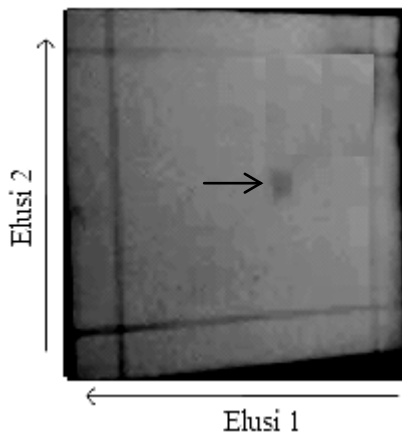
Gambar 4.15 Mekanisme reaksi pembentukan 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dengan basa piridina

terbentuk pada saat reaksi berjalan 5 menit, hal ini ditunjukkan dengan adanya noda baru dengan  $R_f$  yang berbeda dengan  $R_f$  3-metil-2-buten-1-ol. Noda hasil reaksi menunjukkan peningkatan intensitas saat reaksi berlangsung pada menit ke-10 dan 20 yang mengindikasikan bahwa pembentukan hasil reaksi sedang berjalan. Reaksi berjalan tuntas pada menit ke-30, hal ini ditunjukkan dengan adanya noda hasil reaksi dan tidak adanya noda pereaksi. Hasil reaksi selanjutnya dilarutkan dalam diklorometana (20 ml), dan dicuci berturut-turut dengan larutan natrium bikarbonat 0,028 M (3x50 ml) dan akuades (2x50 ml). Fasa organik kemudian dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan sehingga diperoleh hasil reaksi berupa cairan jernih sebanyak 0,18 gram. Uji kemurnian menggunakan KLT dua dimensi memberikan hasil sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.17 yang menunjukkan noda tunggal.

Analisis hasil reaksi menggunakan kromatografi gas spektrometer massa memberikan kromatogram seperti dapat dilihat pada Gambar 4.18. Kromatogram menunjukkan puncak



Gambar 4.16 Hasil pemantauan menggunakan KLT sintesis 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (7)



Keterangan: eluen=diklorometana

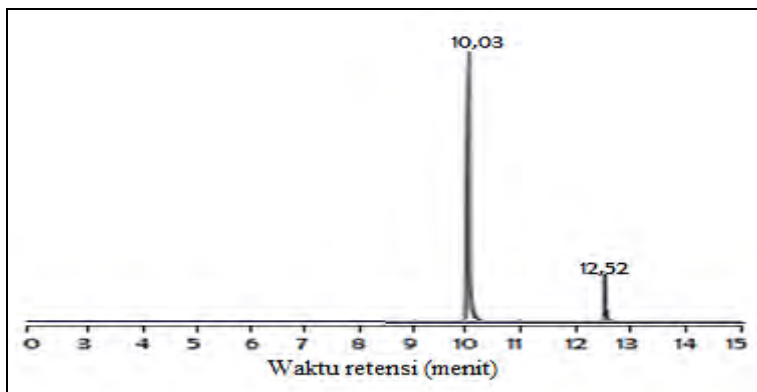
Gambar 4.17 Hasil uji kemurnian menggunakan KLT 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) hasil sintesis

utama dengan waktu retensi 10,03 menit dan spektrum massa sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.19. Spektrum massa hasil sintesis menunjukkan puncak ion molekul pada  $m/z$  184 yang sesuai dengan massa relatif dari 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**). Pelepasan radikal metil dari ion molekul 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) menghasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  169, sedangkan pelepasan radikal etil menghasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  155. Pelepasan propena dari ion molekul yang mengalami isomerisasi dihasilkan radikal kation dengan puncak pada  $m/z$  142 yang selanjutnya melepaskan radikal etunil sehingga diperoleh kation dengan puncak pada  $m/z$  117. Ion molekul juga melepaskan butena dan radikal preniloksi sehingga dihasilkan fragmen-fragmen dengan puncak pada  $m/z$  128 dan 99. Pelepasan radikal heksanoil dihasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  85. Pelepasan asam heksanoat hasil penataan ulang Mc Lafferty dihasilkan radikal kation dengan puncak pada  $m/z$  68, yang selanjutnya melepaskan atom hidrogen dan radikal



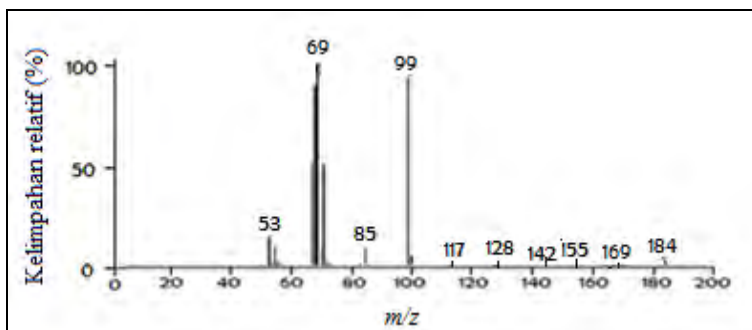
metil sehingga menghasilkan fragmen-fragmen dengan  $m/z$  67 dan 53. Fragmentasi ion molekul juga dihasilkan fragmen dengan puncak pada  $m/z$  69 dan 71. Pola fragmentasi 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) dapat dilihat pada Gambar 4.20.

Identifikasi hasil sintesis selanjutnya dilakukan dengan spektrofotometer NMR (dalam pelarut  $\text{CDCl}_3$  dan TMS sebagai standar internal) diperoleh spektrum  $^1\text{H}$ -NMR seperti dapat dilihat pada Gambar 4.21. Spektrum  $^1\text{H}$ -NMR tersebut menunjukkan delapan sinyal dengan perbandingan integrasi 3:4:2:3:3:2:2:1. Proton-proton gugus heksanoil memberikan sinyal triplet pada pergeseran kimia 0,88 ppm dengan integrasi 3 yang merupakan sinyal tiga proton gugus metil yang dikopling



Keterangan: Kondisi operasi HP 6890 GC, kolom HP-5MS, program suhu oven 70 °C (selama 1 menit), 200 °C (10 °C/menit)

Gambar 4.18 Kromatogram 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) hasil sintesis

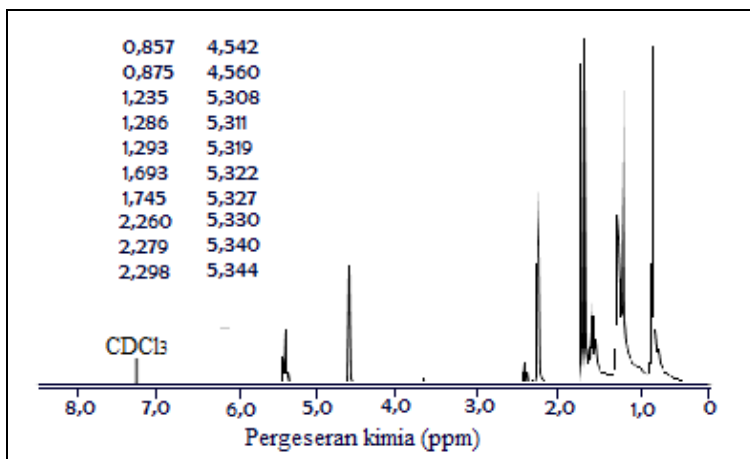


Gambar 4.19 Spektrum massa 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) hasil sintesis

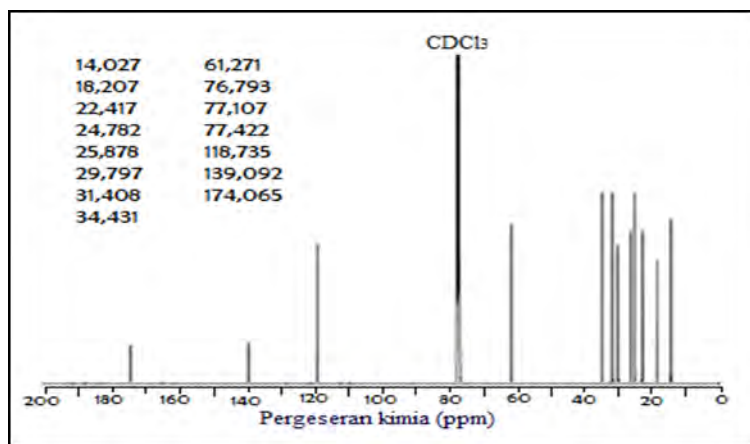
proton-proton gugus metilena tetangga yang memberikan sinyal multiplet bersama gugus metilena sebelahnya dengan integrasi 4 pada pergeseran kimia 1,24–1,32 ppm, sinyal kuintet pada pergeseran kimia 1,61 ppm dengan integrasi 2, dan sinyal triplet pada pergeseran kimia 2,28 ppm dengan integrasi 2 masing-masing merupakan sinyal proton-proton dari gugus metilena, berikutnya gugus preniloksi memberikan dua sinyal singlet pada pergeseran kimia 1,69 dan 1,75 dengan integrasi 3:3 merupakan sinyal dari enam proton dari dua gugus metil, sinyal doublet pada pergeseran kimia 4,55 ppm dengan integrasi 2 merupakan sinyal dua proton gugus metilena yang dikopling satu proton gugus metin tetangga yang memberikan sinyal multiplet pada pergeseran kimia 5,31–5,35 ppm dengan integrasi 1.

Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) (dalam pelarut  $\text{CDCl}_3$  dan TMS sebagai standar internal) seperti dapat dilihat pada Gambar 4.22 menunjukkan sebelas sinyal yang sesuai dengan sebelas jenis karbon dari ester (**7**). Gugus heksanoil memberikan sinyal pada pergeseran kimia 14,03; 22,42; 29,80; 31,41; 34,43 ppm dan 174,07 ppm. Gugus preniloksi memberikan sinyal pada pergeseran kimia 18,11 dan 24,78 ppm yang merupakan sinyal dari karbon-karbon gugus metil, sinyal pada pergeseran kimia 61,27 ppm yang merupakan sinyal dari karbon

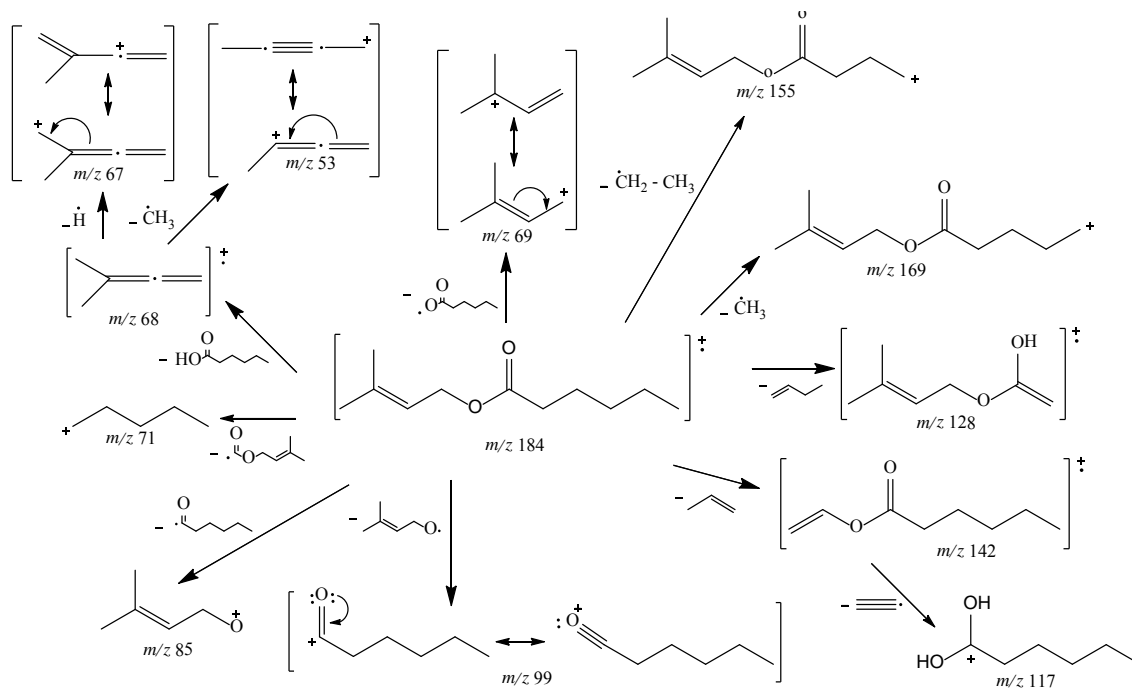
metilena, dan sinyal pada pergeseran kimia 118,74 dan 139,09 ppm masing-masing merupakan sinyal karbon alkena.



Gambar 4.20 Spektrum  $^1\text{H}$ -NMR 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) hasil sintesis.



Gambar 4.21 Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) hasil sintesis.



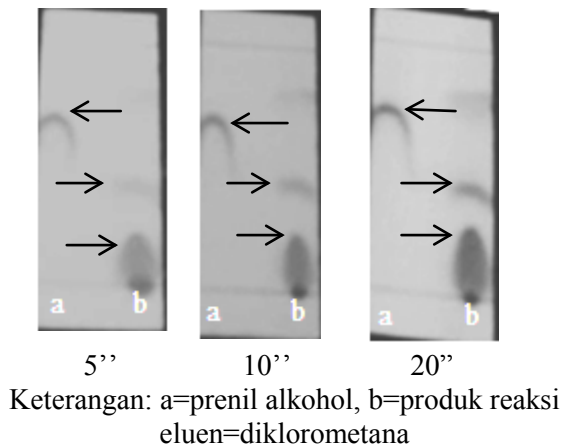
Gambar 4.22 Pola fragmentasi 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) hasil sintesis

Reaksi 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu$ l; 1,00 mmol) dengan heksanoil klorida (195,7  $\mu$ l; 1,40 mmol) dalam piridina (119,8  $\mu$ l; 1,49 mmol) menghasilkan 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) berupa cairan jernih sebanyak 0,18 gram atau dengan rendemen 95%. Mekanisme reaksi pembentukan 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) mengikuti mekanisme umum reaksi asilasi sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.23. Reaksi diawali dengan penyerangan pasangan elektron bebas atom nitrogen piridina pada gugus karbonil dari heksanoil klorida sehingga membentuk produk adisi yang kemudian mengalami eliminasi yang ditandai dengan terbentuknya garam heksanoilpiridinium klorida. Reaksi substitusi nukleofilik heksanoilpiridinium dengan nukleofil 3-metil-2-buten-1-ol berlangsung dengan mekanisme adisi-eliminasi serupa dengan heksanoil klorida sehingga dihasilkan 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) dan hasil samping berupa garam piridinium klorida.

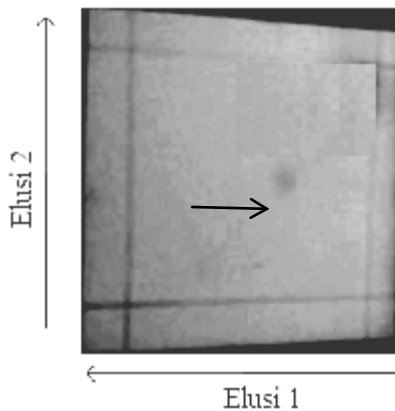
#### 4.3 Sintesis 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**)

Sintesis 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**) dilakukan dengan mereaksikan 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu$ l; 1,00 mmol) dalam piridina (119,8  $\mu$ l; 1,49 mmol) dengan 3,3-dimetilbutiril klorida pada suhu kamar. Jalannya reaksi dipantau dengan KLT, dan memberikan hasil sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.24. Hasil pemantauan menunjukkan bahwa hasil reaksi terbentuk pada saat reaksi berjalan 5 menit, hal ini ditunjukkan dengan adanya noda baru dengan  $R_f$  yang berbeda dengan  $R_f$  3-metil-2-buten-1-ol. Noda hasil reaksi menunjukkan peningkatan intensitas saat reaksi berlangsung pada menit ke-10 yang mengindikasikan bahwa reaksi pembentukan produk sedang berjalan. Reaksi berjalan tuntas pada menit ke-20, hal ini ditunjukkan dengan adanya noda hasil reaksi dan tidak adanya noda pereaksi. Hasil reaksi selanjutnya dilarutkan dalam diklorometana (20 ml), dan dicuci berturut-turut dengan larutan natrium bikarbonat 0,028 M (3x50 ml) dan akuades (2x50 ml). Fasa organik kemudian dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan sehingga diperoleh hasil reaksi berupa

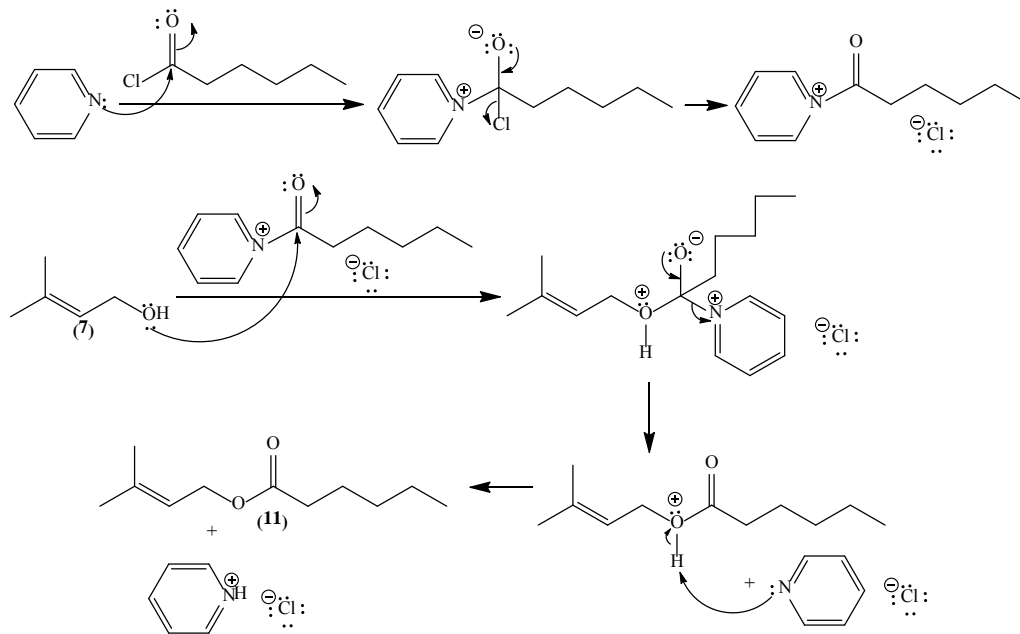
cairan jernih sebanyak 0,17 gram. Uji kemurnian hasil sintesis menggunakan KLT dua dimensi memberikan hasil sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.25 yang menunjukkan noda tunggal.



Gambar 4.23 Hasil pemantauan sintesis 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**)

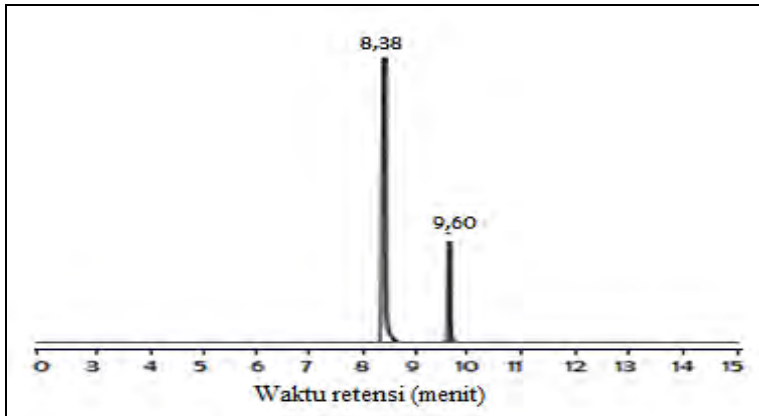


Gambar 4.24 Hasil uji kemurnian 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**) hasil sintesis



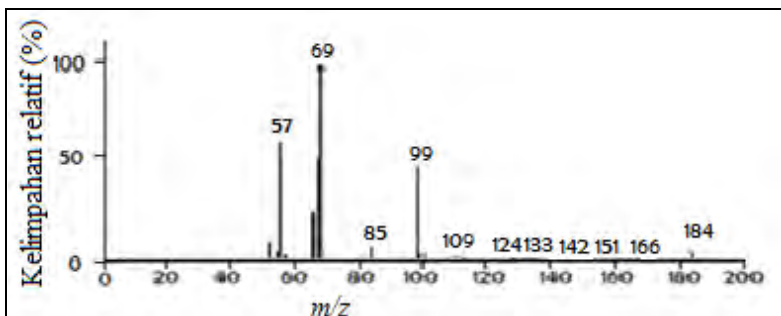
Gambar 4.25 Mekanisme reaksi pembentukan 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) hasil sintesis

Analisis hasil sintesis menggunakan kromatografi gas spektrometer massa memberikan kromatogram seperti dapat dilihat pada Gambar 4.26. Kromatogram menunjukkan puncak



Keterangan: Kondisi operasi HP 6890 GC, kolom HP-5MS, program suhu oven 70 °C (selama 1 menit), 200 °C (10 °C/menit).

Gambar 4.26 Kromatogram 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**) hasil sintesis



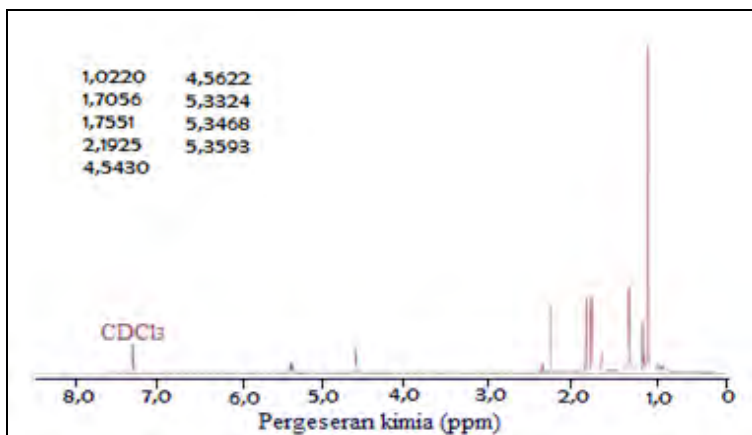
Gambar 4.27 Spektrum massa 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**) hasil sintesis



utama dengan waktu retensi 8,38 menit dengan spektrum massa sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.27. Pelepasan molekul propena dihasilkan radikal kation dengan puncak pada  $m/z$  142, pelepasan radikal preniloksi dihasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  99, dan pelepasan radikal asil dihasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  85. Pelepasan radikal asam 3-metil-2-butenolat menghasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  71, pelepasan radikal asam 3,3-dimetilbutanoat menghasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  69, dan pelepasan asam 3,3-dimetilbutanoat menghasilkan radikal kation dengan puncak pada  $m/z$  68 yang selanjutnya melepaskan atom hidrogen sehingga menghasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  67. Pelepasan radikal 3-metil-2-buten-1-ol asetat menghasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  57 dan pelepasan radikal metil-3,3-dimetil butanoat menghasilkan kation dengan puncak pada  $m/z$  55. Pelepasan molekul air dari ion molekul yang mengalami isomerisasi dihasilkan radikal kation dengan puncak pada  $m/z$  166 yang selanjutnya melepaskan radikal metil sehingga dihasilkan fragmen pada  $m/z$  151. Pelepasan molekul 2-metil propena hasil penataan ulang Mc Lafferty dihasilkan radikal kation dengan puncak pada  $m/z$  128 yang kemudian melepaskan molekul air dan molekul hidrogen sehingga dihasilkan fragmen-fragmen dengan puncak pada  $m/z$  110 dan 126. Fragmen dengan  $m/z$  110 selanjutnya melepaskan atom hidrogen sehingga dihasilkan kation dengan  $m/z$  109, sedangkan fragmen dengan  $m/z$  126 selanjutnya melepaskan molekul hidrogen sehingga dihasilkan radikal kation dengan puncak pada  $m/z$  124. Pola fragmentasi 3-metil-2-buten-1-ol-3,3-dimetil butanoat (**8**) seperti dapat dilihat pada Gambar 4.28.

Identifikasi hasil sintesis selanjutnya dilakukan dengan spektrofotometer NMR (dalam pelarut  $\text{CDCl}_3$  dan TMS sebagai standar internal) sehingga diperoleh spektrum  $^1\text{H}$ -NMR seperti dapat dilihat pada Gambar 4.29. Spektrum  $^1\text{H}$ -NMR tersebut menunjukkan enam sinyal dengan perbandingan integrasi 9:3:3:2:2:1. Proton-proton gugus asil memberikan sinyal singlet pada pergeseran kimia 1,02 ppm dengan integrasi 9 yang merupakan

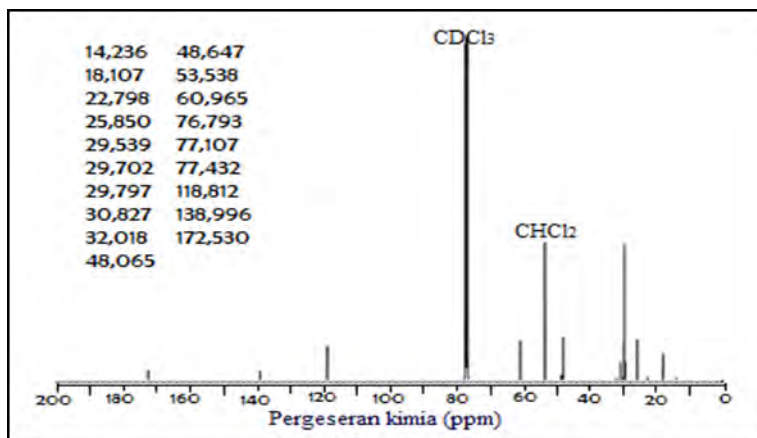
sinyal sembilan proton dari tiga gugus metil, dan sinyal singlet pada pergeseran kimia 2,19 ppm dengan integrasi 2 yang merupakan sinyal dari dua proton gugus metilena. Proton-proton gugus preniloksi memberikan dua sinyal singlet pada pergeseran kimia 1,71 dan 1,76 ppm dengan integrasi 3:3 yang merupakan sinyal dari enam proton dari dua gugus metil, sinyal dublet pada pergeseran kimia 4,55–4,56 ppm dengan integrasi 2 yang merupakan sinyal dua proton gugus metilena yang dikopling proton gugus metin tetangga yang memberikan sinyal triplet pada pergeseran kimia 5,35 ppm dengan integrasi 1.



Gambar 4.29 Spektrum  $^1\text{H}$ -NMR 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**) hasil sintesis.

Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**12**) (dalam pelarut  $\text{CDCl}_3$  dan TMS sebagai standar internal) dapat dilihat pada Gambar 4.30. Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR tersebut menunjukkan sembilan sinyal karbon. Karbon-karbon gugus asil memberikan sinyal pada pergeseran kimia 29,80 ppm yang merupakan sinyal dari tiga karbon metil, sinyal pada pergeseran kimia 29,70 ppm yang merupakan sinyal dari karbon tersier, sinyal pada pergeseran kimia 48,07 ppm yang

merupakan sinyal dari karbon metilena, dan sinyal pada pergeseran kimia 172,53 ppm yang merupakan sinyal dari karbon karbonil. Karbon-karbon gugus preniloksi memberikan sinyal pada pergeseran kimia 18,11 dan 25,85 ppm yang merupakan sinyal dari dua karbon metil, sinyal pada pergeseran kimia 60,97 ppm yang merupakan sinyal dari karbon metilena, dan sinyal-sinyal pada pergeseran kimia 118,81 dan 138,99 ppm merupakan sinyal dua karbon alkena.



Gambar 4.30 Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**) hasil sintesis.

Reaksi 3-metil-2-buten-1-ol (100,0  $\mu\text{l}$ ; 1,00 mmol) dengan 3,3-dimetilbutiril klorida dalam piridina (119,8  $\mu\text{l}$ ; 1,49 mmol) menghasilkan 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**) berupa cairan jernih sebanyak 0,17 gram atau dengan rendemen 94%. Mekanisme reaksi pembentukan 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**) mengikuti mekanisme umum reaksi asilasi sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.31. Reaksi diawali dengan penyerangan pasangan elektron bebas atom nitrogen piridina pada gugus karbonil dari 3,3-dimetilbutiril klorida sehingga membentuk produk adisi yang kemudian mengalami

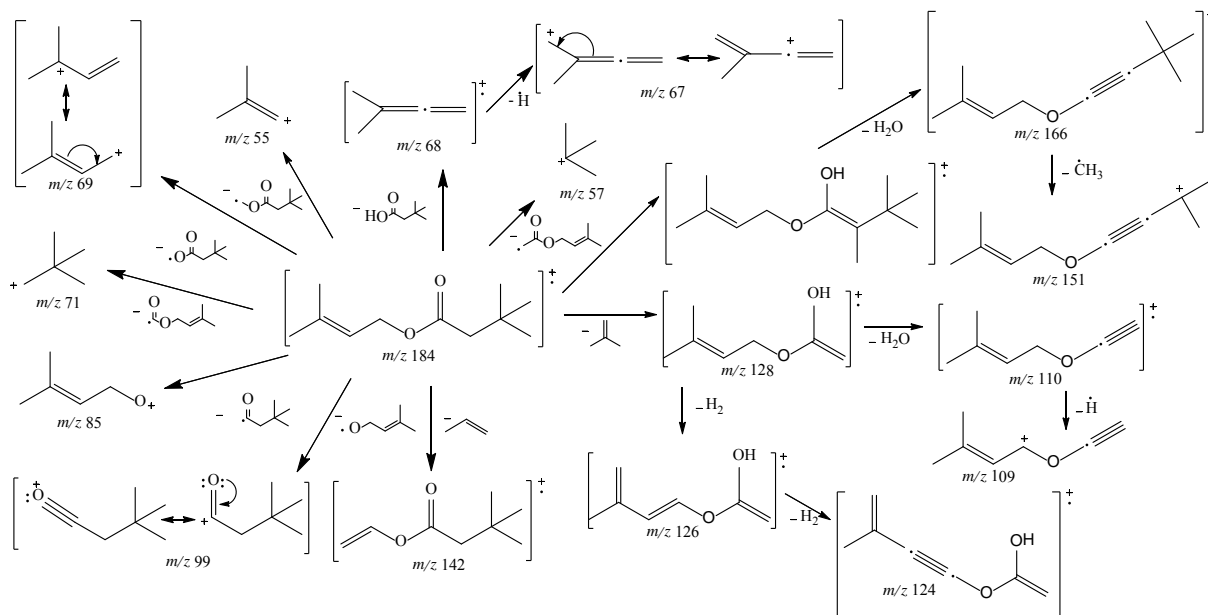
eliminasi yang ditandai dengan terbentuknya garam 3,3-dimetilpiridinium klorida. Reaksi substitusi nukleofilik 3,3-dimetilpiridinium dengan nukleofil 3-metil-2-buten-1-ol berlangsung dengan mekanisme adisi-eliminasi serupa dengan 3,3-dimetilbutiril klorida sehingga dihasilkan 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**) dan hasil samping berupa garam piridinium klorida.

Tabel 4. 1 Perbandingan data  $^1\text{H-NMR}$  senyawa hasil sintesis (**7-8**)

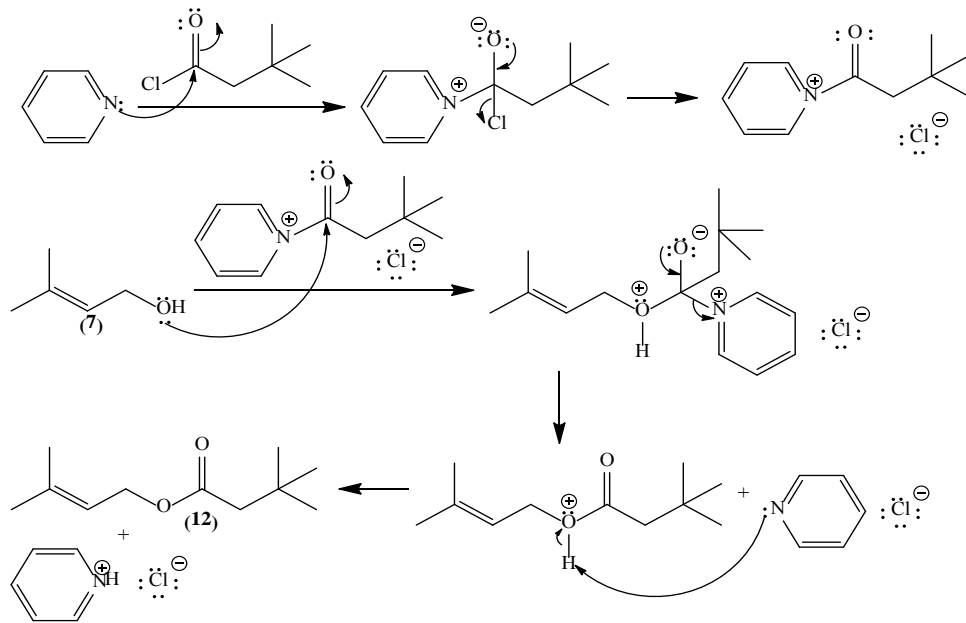
Proton	Pergeseran kimia (ppm)	
	3-Metil-2-buten-1-il heksanoat ( <b>7</b> )	3-Metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat ( <b>8</b> )
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$	1,75 (s, 3H) 1,69 (s, 3H)	1,76 (s, 3H) 1,71 (s, 3H)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$	5,31 – 5,35 (m, 1H)	5,33 – 5,36 (t, 1H)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$	4,55 (d, 2H)	4,55 (d, 2H)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$	2,28 (t, 2H)	-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$	1,57 – 1,67 (m, 2H)	-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$	1,24 – 1,32	-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$	(m, 4H)	-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$	0,88 (t, 3H)	-
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-$	-	2,19 (s, 2H)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}$	-	1,02 (s, 9H)

Tabel 4. 2 Perbandingan data  $^{13}\text{C}$ -NMR senyawa hasil sintesis  
(7-8)

Karbon	Pergeseran kimia (ppm)	
	3-Metil-2-buten-1-il heksanoat (7)	3-Metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (8)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$	18,11 24,78	18,11 25,85
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$	139,09	138,99
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$	118,74	118,81
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$	61,27	60,97
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$	174,07	-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$	34,43	-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$	29,80	-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$	31,41	-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$	22,42	-
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$	14,03	-
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-$	-	172,53
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-$	-	48,07
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-$	-	29,70
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-$	-	29,80



Gambar 4.28 Pola fragmentasi 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**) hasil sintesis



Gambar 4.31 Mekanisme reaksi pembentukan 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**) hasil sintesis

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

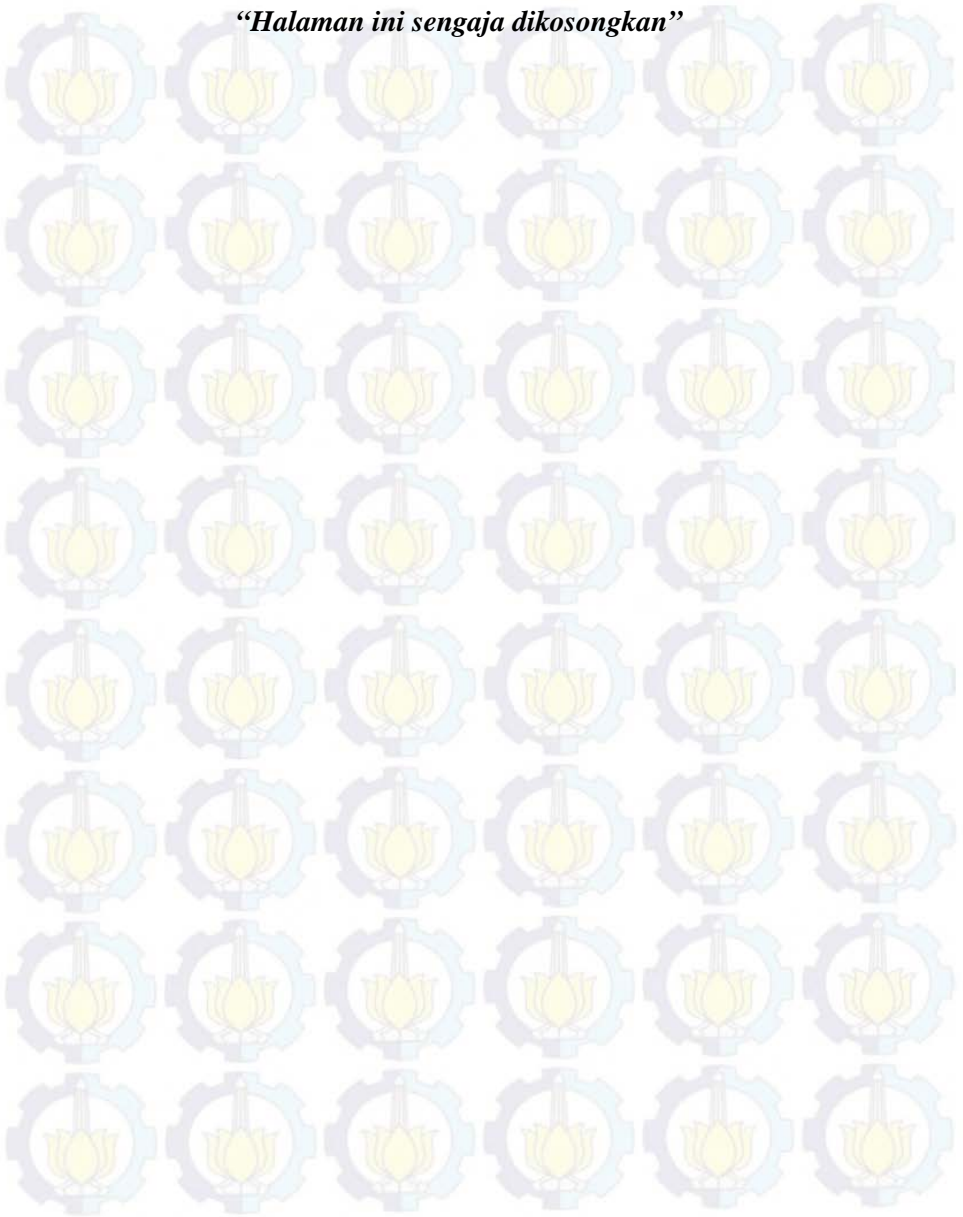
Pengembangan metode sintesis 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) pada suhu kamar telah dilakukan dengan tiga metode. Metode A berupa reaksi 3-metil-2-buten-1-ol dengan asetil klorida tanpa basa dalam waktu 50 menit, dan dihasilkan campuran hasil reaksi diantaranya 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**). Metode B dilakukan dengan meraksikan 3-metil-2-buten-1-ol dengan asetil klorida dengan basa trietilamina dalam waktu 40 menit, dan dihasilkan 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dengan rendemen 92%. Metode C dilakukan dengan meraksikan 3-metil-2-buten-1-ol dengan asetil klorida dengan basa trietilamina dalam waktu 30 menit, dan dihasilkan 3-metil-2-buten-1-il asetat (**6**) dengan rendemen 95%. Hemiterpena 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (**7**) dan 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (**8**) berhasil disintesis dengan mengadaptasi metode C, dari reaksi 3-metil-2-buten-1-ol dengan heksanoil klorida dan 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetilbutirat dengan rendemen 95% dan 94% dalam waktu tidak lebih dari 30 menit.

#### **5.2 Saran**

Uji sensori oleh panelis terlatih dan pemanfaatan hemiterpena (**6-8**).



***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***



## DAFTAR PUSTAKA

- Ahuja, S., Jespersen, N., 2006. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Netherlands : Wilson & Wilson's
- Babler, J. H., 1999. *Methods for Preparing Prenyl Alcohol*. US Patent 5,872,277.
- Babler, J. H., 2001. *Methods for Conversion of Isoprene to Prenyl Alcohol and Related Compounds*. US Patent 6,278,016 B1.
- Babler, J. H., 2007. *Processes for Synthesizing Esters By 1,4-Addition of Alkanoic Acids to Myrcene or Isoprene*. US Patent 0055076 A1.
- Breitmaier, E., 2006. *Terpenes : Flavor, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Connolly, J. D., Hill, R. A., 1991. *Dictionary of Terpenoids*. London : Chapman and Hall.
- Gray, D. W., Breneman, S. R., Topper, L. A., Sharkey, T. D., 2011. *Methyl Butenol Synthase : Biochemical Characterization, Homology Modeling, and Implications for Understanding Hemiterpene Synthase Evolution in Plants*. J. Biol. Chem. 1–8.
- IFRA (International Fragrance Association), 2004. *Use Level Survey*.
- Lambert, J. B., Mazzola, E. P., 2001. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy : An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods*. New Jersey : Pearson Education Inc.

- Lula, A. P. S. N., 2014. *Isopentene Acetate and Preparation Method Thereof*. Chinese Patent CN103524340 A.
- Maimone, T. J., Baran, P. S., 2007. *Modern Synthetic Efforts Toward Biologically Active Terpenes*. J. Nat. Chem. Biol. Vol 3, 396-407.
- Matsumoto, K., Itagaki, C., 2009. *Preparation Method for Purified 3-Methyl-2-butenyl Acetate*. CN 100509748 C.
- McMurry, J., 2010. *Organic Chemistry*, 8<sup>th</sup> Ed. Canada : Cengage Learning.
- Miller, R. L., 2003. *Terpene Biosynthesis via the Mevalonate-Independent Pathway*, 3<sup>rd</sup> Year Seminar. April 10<sup>th</sup>.
- Rouessac, F., Rouessac, A., 2007. *Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2<sup>nd</sup> Ed. Paris : John Wiley & Sons, Ltd.
- Santoso, M., Fadlan, A., Aziz, M. A., Huda, N., 2012. Synthesis of 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde derivatives. *Asian Network for Natural and Unnatural Materials II Conference*. Singapore, Oktober 3<sup>rd</sup>-5<sup>th</sup>.
- Sell, C. 2006. *The Chemistry of Fragrances : From Perfumer to Consumer*, 2<sup>nd</sup> Ed. London : Royal Society of Chemistry.
- Shiota, H., Young, H., Paterson, V. J., Irie, M., 1988. *Volatile Aroma Constituent of Pepino Fruit*. Journal of the Science of Food and Agriculture 43, 343-354.
- Smith, R. M., 2004, *Understanding Mass Spectra*, 2<sup>nd</sup> Ed. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc.

Smith, G. J., 2011. *Organic Chemistry*, 3rd Ed. New York : McGraw Hill.

Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B., 2011. *Organic Chemistry*, 10<sup>th</sup> Ed. Florida : John Wiley & Sons, Ltd.

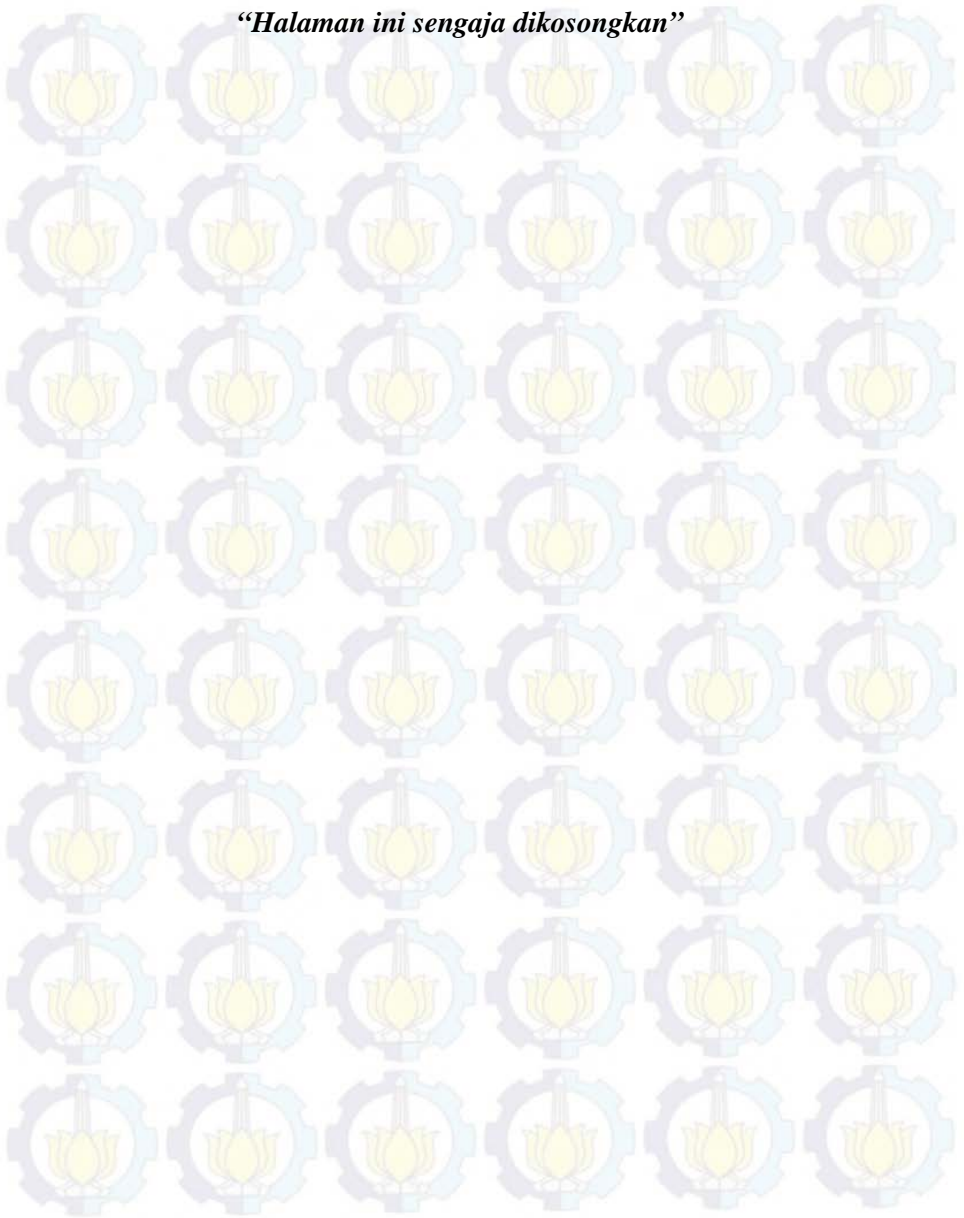
[Www.globinmed.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=85242:pandanusodoratissimus&catid=199&Itemid=139](http://www.globinmed.com/index.php?option=com_content&view=article&id=85242:pandanusodoratissimus&catid=199&Itemid=139), diakses pada 1/1/2015

[Www.merck-chemicals.com](http://www.merck-chemicals.com), diakses pada 11/12/2014

[Www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com), diakses pada 11/12/2014

Yadav, N., Yadav, R., Goyal, A., 2014. *Chemistry of Terpenoids*. Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res. 27, 272 - 278.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

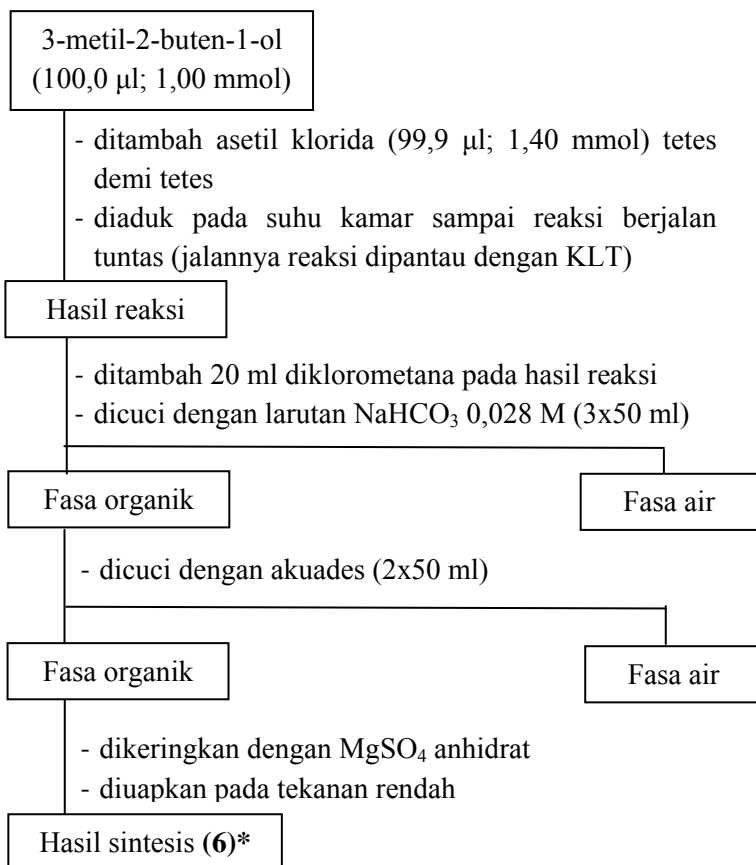


## LAMPIRAN A

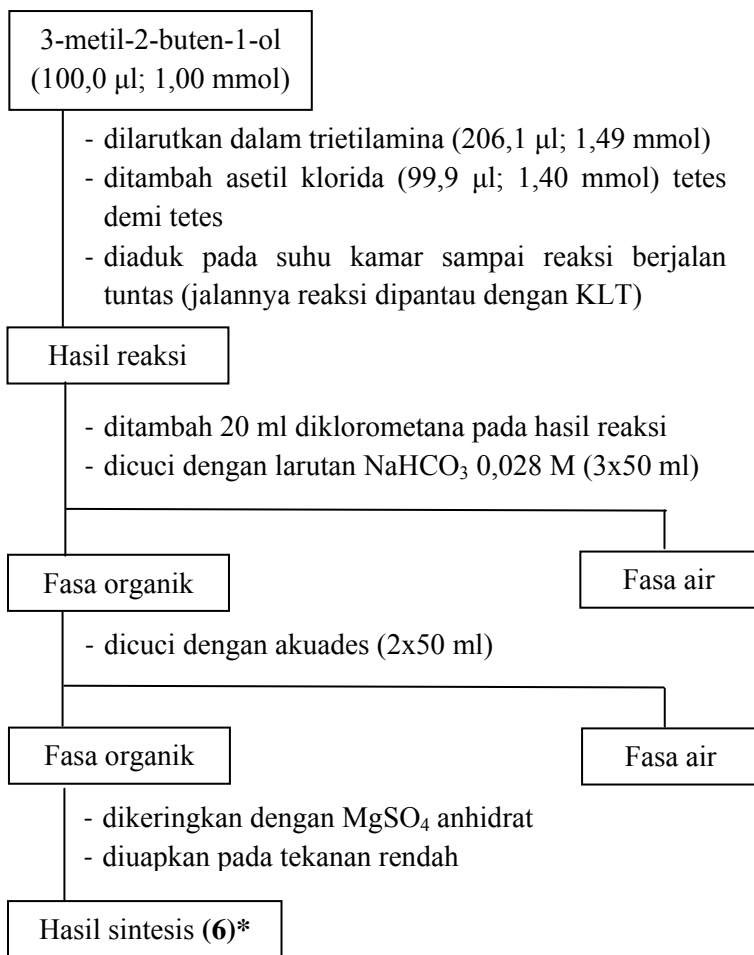
### SKEMA KERJA

#### 1. Sintesis 3-metilbut-2-en-1-il asetat (6)

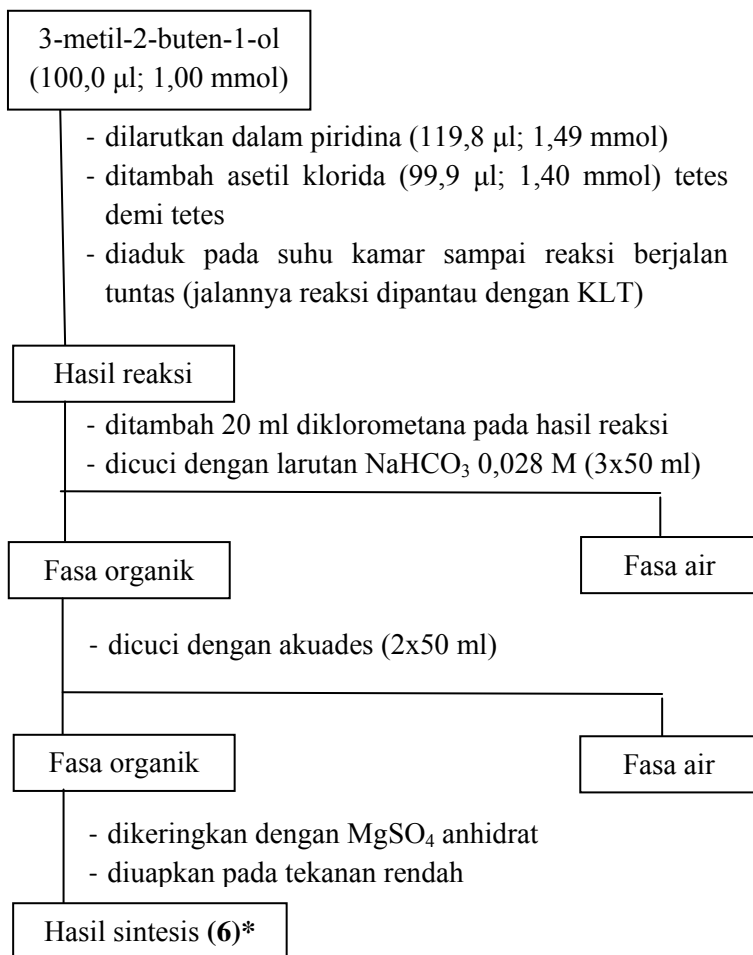
##### Metode A



\* diuji kemurnian dengan KLT, dihitung rendemen, dan diidentifikasi strukturnya dengan GC-MS.

**Metode B**

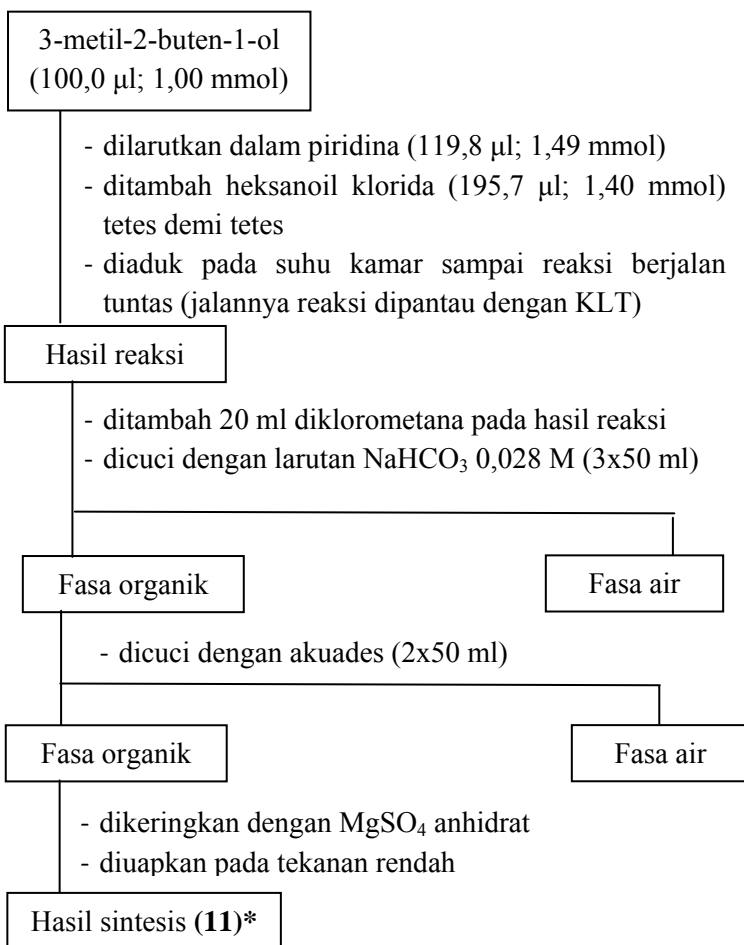
\* diuji kemurnian dengan KLT, dihitung rendemen, dan diidentifikasi strukturnya dengan GC-MS.

**Metode C**

\* diuji kemurnian dengan KLT, dihitung rendemen, dan diidentifikasi strukturnya dengan GC-MS.

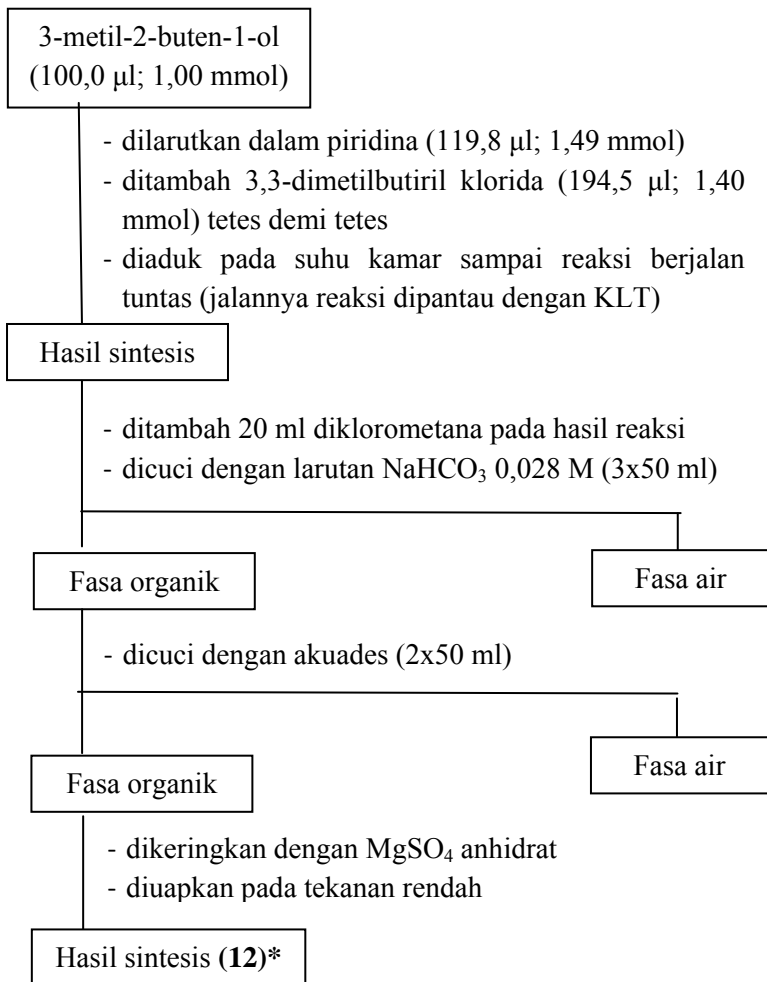


## 2. Sintesis 3-metilbut-2-en-1-il heksanoat (7)



\* diuji kemurnian dengan KLT, dihitung rendemen, dan diidentifikasi strukturnya dengan GC-MS dan spektrometer NMR.

### 3. Sintesis 3-metilbut-2-en-1-il-3,3-dimetil butanoat (8)



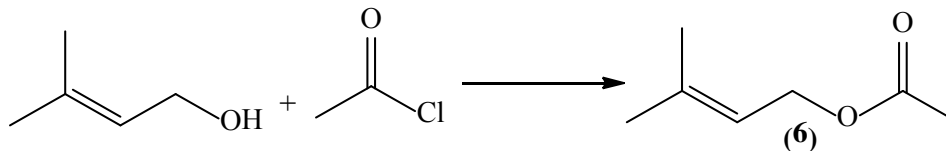
\* diuji kemurnian dengan KLT, dihitung rendemen, dan diidentifikasi strukturnya dengan GC-MS dan spektrometer NMR.

## LAMPIRAN B

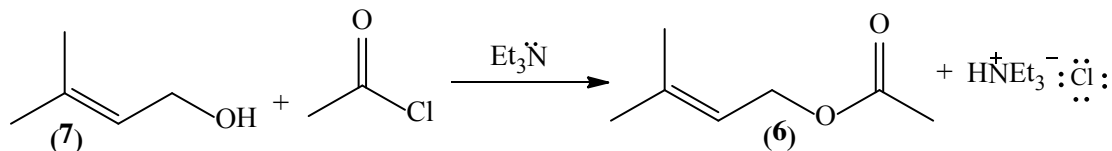
### PERHITUNGAN

#### 1. Perhitungan rendemen sintesis 3-metilbut-2-en-1-il asetat (6)

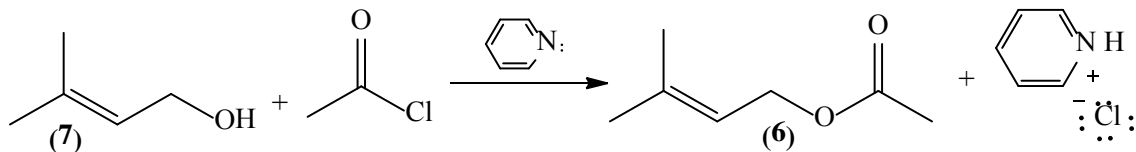
##### Metode A



- Volume 3-metil-2-buten-1-ol = 100,0  $\mu$ l
  - Volume asetil klorida = 99,9  $\mu$ l (1,40 mmol)
  - Mol 3-metil-2-buten-1-il asetat (6) = mol 3-metil-2-buten-1-ol = 1,00 mmol
  - Mr 3-metil-2-buten-1-il asetat (6) = 128,19 gram/mol
  - Massa 3-metil-2-buten-1-il asetat (6) secara teori = 1 mmol x 128,19 gram/mol = 0,13 gram
  - Massa 3-metil-2-buten-1-il asetat (6) hasil praktek yang diperoleh = 0,067 gram
  - Rendemen 3-metil-2-buten-1-il asetat (6) =  $\frac{\text{massa yang diperoleh}}{\text{massa secara teori}} \times 100\% = \frac{0,067 \text{ gram}}{0,13 \text{ gram}} \times 100\% = 54\%$
- (campuran senyawa)

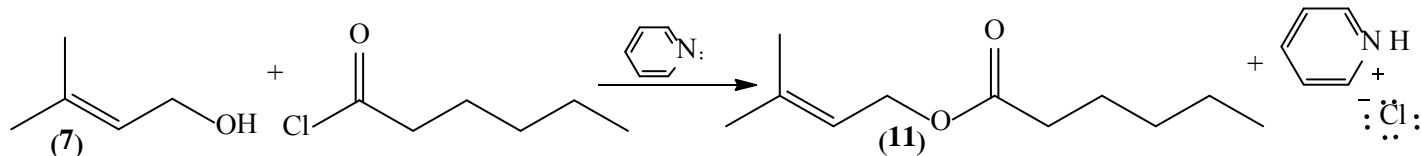
**Metode B**

- Volume 3-metil-2-buten-1-ol = 100,0 µl
- Volume asetil klorida = 99,9 µl (1,40 mmol)
- Volume trietilamina = 206,1 µl (1,49 mmol)
- Mol 3-metil-2-buten-1-il aasetat (**(6)**) = mol 3-metil-2-buten-1-ol = 1,00 mmol
- Mr 3-metil-2-buten-1-il aasetat (**(6)**) = 128,19 gram/mol
- Massa 3-metil-2-buten-1-il aasetat (**(6)**) secara teori = 1 mmol x 128,19 gram/mol = 0,13 gram
- Massa 3-metil-2-buten-1-il aasetat (**(6)**) yang diperoleh = 0,12 gram
- Rendemen 3-metil-2-buten-1-il aasetat (**(6)**) =  $\frac{\text{massa yang diperoleh}}{\text{massa secara teori}} \times 100\% = \frac{0,12 \text{ gram}}{0,13 \text{ gram}} \times 100\% = 92\%$

**Metode C**

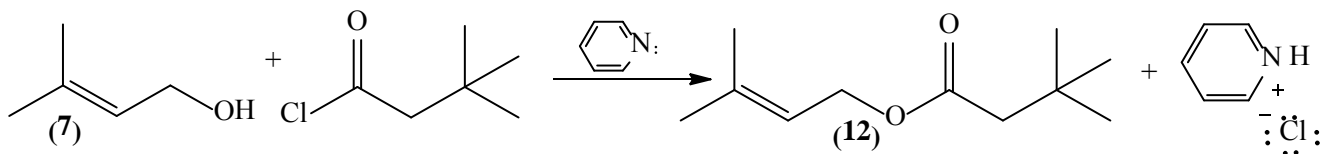
- Volume 3-metil-2-buten-1-ol = 100,0  $\mu$ l
- Volume asetil klorida = 99,9  $\mu$ l (1,40 mmol)
- Volume piridina = 119,8  $\mu$ l (1,49 mmol)
- Mol 3-metil-2-buten-1-il astat (6) = mol 3-metil-2-buten-1-ol = 1,00 mmol
- Mr 3-metil-2-buten-1-il astat (6) = 128,19 gram/mol
- Massa 3-metil-2-buten-1-il astat (6) secara teori = 1 mmol x 128,19 gram/mol = 0,13 gram
- Massa 3-metil-2-buten-1-il astat (6) yang diperoleh = 0,12 gram
- Rendemen 3-metil-2-buten-1-il astat (6) =  $\frac{\text{massa yang diperoleh}}{\text{massa secara teori}} \times 100\% = \frac{0,123 \text{ gram}}{0,13 \text{ gram}} \times 100\% = 95\%$

## 2. Perhitungan rendemen sintesis 3-metilbut-2-en-1-il heksanoat (7)



- Volume 3-metil-2-buten-1-ol = 100,0  $\mu\text{l}$
- Volume heksanoil klorida = 195,7  $\mu\text{l}$  (1,40 mmol)
- Volume piridina = 119,8  $\mu\text{l}$  (1,49 mmol)
- Mol 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (7) = mol 3-metil-2-buten-1-ol = 1,00 mmol
- Mr 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (7) = 184,15 gram/mol
- Massa 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (7) secara teori = 1 mmol x 184,15 gram/mol = 0,18 gram
- Massa 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (7) yang diperoleh = 0,18 gram
- Rendemen 3-metil-2-buten-1-il heksanoat (7) =  $\frac{\text{massa yang diperoleh}}{\text{massa secara teori}} \times 100\% = \frac{0,18 \text{ gram}}{0,18 \text{ gram}} \times 100\% = 95\%$

### 3. Perhitungan rendemen sintesis 3-metilbut-2-en-1-il-3,3-dimetil butanoat (8)



- Volume 3-metil-2-buten-1-ol = 100,0  $\mu\text{l}$
- Volume 3,3-dimetilbutiril klorida = 194,5  $\mu\text{l}$  (1,40 mmol)
- Volume piridina = 119,8  $\mu\text{l}$  (1,49 mmol)
- Mol 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (8) = mol 3-metil-2-buten-1-ol = 1,00 mmol
- Mr 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (8) = 184,15 gram/mol
- Massa 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (8) secara teori = 1 mmol x 184,15 gram/mol = 0,18 gram
- Massa 3-metil-2-buten-1-il-3,3-dimetil butanoat (8) yang diperoleh = 0,17 gram
- Rendemen 3-metil-2-buten-1-il asetat (8) =  $\frac{\text{massa yang diperoleh}}{\text{massa secara teori}} \times 100\% = \frac{0,174 \text{ gram}}{0,18 \text{ gram}} \times 100\% = 94\%$

## BIODATA PENULIS



Utami Khasanah, lahir dari pasangan Bapak Bhaktiarso (alm.) dan Ibu Fatonah pada tanggal 13 Mei 1993, merupakan anak pertama dari empat bersaudara (adik: fifi, yani, dinda). Pendidikan formal telah ditempuh di TK Cendika, SDN Sumput 1, SMPN 2 Krian, SMAN 1 K rian, dan dilanjutkan dengan pendidikan tinggi S1 di Jurusan Kimia FMIPA ITS melalui jalur undangan pada tahun 2011 dengan Nomor Registrasi Pokok 1411100027.

Di Jurusan Kimia, penulis tergabung dalam kelompok penelitian Kimia Bahan Alam dan Sintesis dengan objek penelitian sintesis senyawa fragrans di bawah bimbingan Prof. Mardi Santoso, Ph.D. Kehidupan perkuliahan penulis di kampus perjuangan diselingi dengan kegiatan-kegiatan organisasi, penulis tergabung dalam organisasi Himpunan Mahasiswa Kimia sebagai staff Departemen Dalam Negeri (2012-2013) dan sebagai koordinator instruktur komite kaderisasi (2013-2014), penulis juga pernah diamanahi sebagai anggota Mahkamah Mahasiswa ITS periode 2014. Bagi yang ingin berdiskusi dapat menghubungi penulis di [utamikhasanah@gmail.com](mailto:utamikhasanah@gmail.com) atau 081515167072 dan 089664923449.



***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

